



Cinétiques de dégradation des solvants chlorés dans les eaux souterraines - Approches multi-échelles du laboratoire au site réel

Arnaud Mangeret

► To cite this version:

Arnaud Mangeret. Cinétiques de dégradation des solvants chlorés dans les eaux souterraines - Approches multi-échelles du laboratoire au site réel. Géochimie. Université Michel de Montaigne - Bordeaux III, 2009. Français. NNT : . tel-00650447

HAL Id: tel-00650447

<https://theses.hal.science/tel-00650447>

Submitted on 10 Dec 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE MICHEL DE MONTAIGNE - BORDEAUX 3
INSTITUT EGID

THESE

EN VUE DE L'OBTENTION DU GRADE DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX 3
Discipline : Science et Technologie
Spécialité : Sciences de l'eau

Présentée par

Arnaud MANGERET

Cinétiques de dégradation des solvants chlorés dans les eaux souterraines

-

Approches multi-échelles du laboratoire au site réel

soutenue le 8 décembre 2009
devant la commission d'examen

M.	Henri BERTIN	Directeur de Recherches, ENSAM Bordeaux	Président
M.	Jan VAN DER LEE	Professeur associé, Ecole des Mines de Paris	Rapporteur
M.	Stéphane VUILLEUMIER	Professeur, Université de Strasbourg	Rapporteur
M.	Olivier ATTEIA	Professeur, Université Michel de Montaigne - Bordeaux 3	Directeur de thèse
Mme	Hélène ROUSSEL	Ingénieur ADEME, Département Sites et Sols Pollués	Invité
M.	Cédric PALMIER	Ingénieur environnement, Getrag Ford Transmissions	Invité

Remerciements

Avant de présenter les différents travaux de recherche constituant ces trois années de thèse, je tiens particulièrement à débiter ce mémoire en exprimant tous mes remerciements aux personnes qui m'ont accordé leur confiance pour la réalisation de ce projet.

Mes remerciements s'adressent en premier lieu à Monsieur le Professeur Olivier Atteia pour la confiance qu'il m'a accordée en me proposant ce sujet de thèse. Vous avez toujours été disponible quand j'en avais besoin et merci également pour avoir partagé, avec l'enthousiasme qui vous caractérise, vos connaissances. Soyez assuré de ma plus profonde gratitude.

A Monsieur Henri Bertin, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider ce jury de thèse. A mes rapporteurs Monsieur Stéphane Vuilleumier, pour ses commentaires sur la microbiologie, et à Monsieur Jan Van der Lee pour les remarques pertinentes échangées lors des comités de pilotage et de la soutenance de thèse, je les remercie d'avoir accepté de juger ce travail.

Merci à l'ADEME et à l'INERIS pour avoir accepté de financer ce projet de thèse. Je tiens à remercier en particulier Claire Rollin, Fabrice Quiot et Sébastien Denys, membres de l'unité "Déchets et Sites Pollués" à l'INERIS pour avoir initié cette étude. Merci à toute cette équipe pour leur accueil et leur sympathie lors de mes brefs séjours en terre picarde.

J'adresse également mes remerciements à Olga Kergaravat et à Yves Duclos pour avoir suivi ce travail pour le compte de l'ADEME. Merci également à Hélène Roussel pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Que le groupe Ford soit remercié pour la mise en disposition du site d'étude. Merci à Cédric Palmier, gestionnaire du site, pour ta disponibilité et pour m'avoir autorisé à faire toutes ces expériences.

Je tiens également à exprimer toute ma gratitude à ceux qui ont participé à la réalisation de ce travail. Globalement, merci à l'équipe "Hydro", ces trois années resteront inoubliables.

A Michel FRANCESCHI, merci pour avoir été disponible pour les questions chimiques et pour les coups de mains au labo. Merci à François LARROQUE pour sa participation au volet modélisation. Merci enfin à Alain DUPUY pour ses éclaircissements, entre autres, sur les problématiques électriques (décidément l'électricité et moi, ça fait 4).

Merci aux anciens, Marc et Olivier D., pour m'avoir montré la voie à suivre. A Jessy, merci de m'avoir supporté dans le bureau pour cette dernière année, et à Olivier C., je vous adresse tous mes encouragements pour vos thèses. J'adresse également tous mes vœux de réussite aux autres thésards de l'EGID.

Un merci tout particulier à mes trois collègues proches de la fin de thèse : Jessy, Olivier C. et Bruno, pour les délires et leur bonne humeur, aussi bien la semaine, les week-ends, les jours fériés, dans les apéros organisés au dernier moment, les parties de bad ou de paint et les soirées barbecues.

Merci également au personnel IATOS de l'EGID : Alicia et Christine, pour leur gentillesse et les mémorables séances de mots croisés et Franck, merci pour tous tes éclaircissements en informatique et pour m'avoir supporté comme partenaire au jorky (qu'est ce qu'on a pris comme raclées).

Une pensée à Jérôme pour tous les conseils qu'il a pu me donner pendant mon stage en Master Recherche à Limoges ; si j'ai pu réaliser cette thèse, c'est également grâce à toi.

Egalement merci à tous ceux que j'ai pu cotoyer en dehors du labo sur Bordeaux ou ailleurs : Uliesse, Sophie, Luc, Mac, Jess, Yannick, Emilie, Nico Alice, Gé, Muze, Rouxy, Laurent, Henri et Alain, à qui nous ne cesserons jamais de penser.

Merci à ma famille et en particulier à mes parents pour le soutien et la confiance qu'ils m'ont données, je vous dédie ce travail en signe de mon attachement.

Enfin, merci paticulièrement à toi Adeline, pour me supporter, aussi bien dans les bons moments que dans l'incertitude, pour ton soutien et pour tout le bonheur que tu m'apportes chaque jour.

Résumé

Depuis les années 50, les contaminations des sols et des eaux souterraines par les solvants chlorés se sont multipliées. Ces composés organiques volatils sont encore très fréquemment employés dans l'industrie et la plupart d'entre eux sont considérés comme des produits potentiellement cancérigènes pour l'homme. Ce travail est particulièrement focalisé sur une stratégie innovante de gestion de sites pollués : l'Atténuation Naturelle. Plusieurs mécanismes régissent cette démarche et parmi eux, c'est la déchloration réductrice anaérobie directe qui semble être le processus de dégradation le plus significatif. L'objectif de ce travail a été d'estimer si l'étude de la déchloration réductrice à plusieurs échelles d'observation permettait de mieux caractériser l'Atténuation Naturelle sur un site pilote.

Le site d'étude est un complexe industriel encore en activité, où une source de pollution uniquement constituée de PCE (tétrachloroéthylène) a été mise en évidence. De plus, diverses zones polluées par des hydrocarbures d'huiles minérales ont été également caractérisées. Les campagnes de suivi physico-chimique ont permis de montrer qu'à l'aval hydraulique de la source, des sous-produits de biodégradation du PCE, comme le cis-1,2-DCE (cis-1,2-Dichloroéthylène) et le CV (Chlorure de Vinyle), ont été détectés très localement sur le site. La modélisation approximative selon la solution de Domenico (1987) a démontré que le panache de composés organochlorés dissous variait latéralement.

Afin de confirmer l'existence de la déchloration réductrice directe sur plusieurs points du site, plusieurs réacteurs fermés ont été préparés à partir de sous-sol et d'eaux souterraines. Les résultats ont indiqué que la biodégradation complète du PCE jusqu'à l'Éthylène est très localisée sur le site. L'activité bactérienne déchloratrice semble être fortement limitée par la quantité de matière organique dissoute, ce qui laisse suggérer un manque de donneurs d'électrons à l'échelle réelle.

Les expérimentations effectuées dans une colonne de laboratoire ont fourni des informations intéressantes quant à l'influence des sulfates et de la quantité de matière organique sur la biodégradation du PCE. Les ajustements des constantes de dégradation du premier ordre sous Phreeqc-2.0 ont montré que la réduction des sulfates et la conversion complète du PCE jusqu'au cis-1,2-DCE pouvaient être simultanées dans certaines conditions physico-chimiques.

Les différentes simulations exécutées avec le modèle d'écoulement, de transport et de biodégradation, selon une campagne précise, ont prouvé que le panache de pollution organochlorée est de faible largeur ; les écoulements étant rapides dans cette région, ce panache se déplace assez rapidement. La modélisation de la biodégradation s'est révélée délicate en raison des difficultés d'ajustement des concentrations en solvants chlorés mesurées, qui sont très hétérogènes spatialement et temporellement. Les constantes de dégradation estimées à l'échelle réelle semblent être relativement faibles par rapport aux données mesurées en laboratoire, du fait de l'hétérogénéité des conditions physico-chimiques modélisées à l'échelle réelle.

Mots clés : Pollution, Solvants chlorés, Géochimie, Atténuation Naturelle, Modélisation, Biodégradation, Eaux souterraines

Abstract

Since the 50's, the contamination of soils and groundwater by chlorinated solvents significantly increases. These volatile organic compounds are also widely used in industry and the majority of them are considered potential carcinogenic chemicals for human beings. This work is particularly focalised on an innovative strategy of polluted sites management : Natural Attenuation. Several mechanisms govern this approach and among them, it is direct anaerobic reductive dechlorination which seems to be the most significative degradation process. The aim of the work was to evaluate whether the study of reductive dechlorination at various different observation scales allowed for a better characterization of Natural Attenuation on a real site.

The site is a still active industrial complex where a PCE (tetrachloroethylene) source zone was discovered. Moreover, another regions contaminated by mineral oils were also characterized. Physicochemical groundwater monitoring enabled to demonstrate the occurrence of PCE degradation byproducts directly above the source zone, such as cis-1,2-dichloroethylene and Vinyl Chloride (VC). According to the solution of Domenico (1987), the approximate transport modeling proved that the plume of dissolved organochlorinated compounds fluctuated laterally.

In order to confirm the occurrence of direct reductive dechlorination at different locations of the site, several batch reactors were prepared from subsoils and groundwater. Results indicated that complete biodegradation of PCE to ethene is very localized at the site ; furthermore, the growth of dechlorinating bacteria seems to be highly restricted to the content of dissolved organic matter.

The experiments carried out in a lab column provided interesting informations about the influence of sulphate and organic matter level on PCE biodegradation. The fittings of first order degradation rates with Phreeqc-2.0 demonstrated that sulfate-reduction and complete transformation of PCE to cis-1,2-DCE could be simulated in specific physicochemical conditions.

According to a specific monitoring campaign, different runs carried out with the hydrodynamic model of transport and biodegradation showed that the plume of organochlorinated pollution is narrow because of fast groundwater flux. Therefore, the plume migrates quickly. Biodegradation modeling was a difficult operation, due to difficulties in fitting of chloroethenes concentrations, which are spatially and temporally heterogeneous. At the field scale, estimated degradation rates seem to be reduced, compared to the data measured at laboratory scale.

Keywords : Pollution, Chlorinated Solvents, Geochemistry, Natural Attenuation, Modeling, Biodegradation, Groundwater

Table des matières

Remerciements	2
Résumé	4
Abstract	5
Table des matières	6
Table des figures	19
Liste des tableaux	21
Liste des abréviations	22
Introduction	24
 I Synthèse bibliographique	 27
 1 Le contexte des sites pollués en France : le cas des solvants chlorés	 28
1.1 Généralités	29
1.2 Utilisation des solvants chlorés dans l'industrie	31
1.3 Les propriétés physico-chimiques des chloroéthènes	32
1.4 Inventaire des sites contaminés en solvants chlorés en France	33
1.5 Toxicité des chloroéthènes	34
1.5.1 Toxicité aiguë	34
1.5.2 Toxicité chronique	35
1.5.3 Cancérogénicité du chlorure de vinyle	36
1.6 La politique de réhabilitation des sites pollués en France	37
1.7 Les stratégies de réhabilitation existantes de sites contaminés en solvants chlorés	38
1.7.1 Les techniques biologiques innovantes	38
1.7.2 L'Atténuation Naturelle	40

2	Les processus abiotiques de l'Atténuation Naturelle	47
2.1	L'advection	48
2.2	La dispersion hydrodynamique	49
2.2.1	La diffusion moléculaire	49
2.2.2	La dispersion mécanique	49
2.2.2.1	Effet de la dispersivité sur la biodégradation	51
2.2.2.2	Estimation de la dispersivité	51
2.3	La sorption	52
2.3.1	Modèles employés pour caractériser la sorption	53
2.3.1.1	Le modèle de Langmuir	53
2.3.1.2	Le modèle de Freunlich	54
2.3.1.3	L'isotherme de sorption linéaire	54
2.3.2	Le facteur de retard	55
2.3.3	Estimation du coefficient de distribution K_d	55
2.3.4	Détermination du facteur de retard et de K_d par des expérimentations de laboratoire	56
2.4	La dilution	56
2.5	La volatilisation	57
2.6	Les mécanismes de la dissolution	58
2.7	L'hydrolyse et la déshydrohalogénéation	59
2.7.1	L'hydrolyse	59
2.7.2	La déshydrohalogénéation	59
2.7.2.1	L'hydrogénolyse	59
2.7.2.2	La dihaloélimination	59
3	La biodégradation des chloroéthènes dans les eaux souterraines	61
3.1	Processus biotiques de dégradation des chloroéthènes	62
3.1.1	La dégradation aérobie directe	62
3.1.2	La déchloration réductrice	63
3.1.3	Le cométabolisme	63
3.1.3.1	Le cométabolisme aérobie	63
3.1.3.2	Le cométabolisme anaérobie	64
3.1.3.3	Conclusion	64
3.2	Les conditions biogéochimiques nécessaires à l'occurrence de la déchloration réductrice directe des chloroéthènes	64
3.2.1	Les facteurs influençant les cinétiques de dégradation des chloroéthènes	64
3.2.2	L'occurrence de conditions réductrices favorables	65
3.2.2.1	La consommation d'oxygène	65

3.2.2.2	La dénitrification	65
3.2.2.3	La réduction du Fe(III) en Fe(II)	66
3.2.2.4	La réduction du Mn(IV) en Mn(II)	66
3.2.2.5	La sulfato-réduction	66
3.2.2.6	La fermentation de matière organique	66
3.2.2.7	La méthanogénèse	67
3.2.2.8	Existence de la compétition entre les différents TEAP en milieu saturé en eau .	67
3.2.2.9	Concurrence entre la déchloration réductrice et la méthanogénèse	67
3.2.2.10	Concurrence entre la déchloration réductrice et la sulfato-réduction	68
3.2.2.11	En résumé	69
3.3	Les donneurs d'électrons utilisables par les populations bactériennes déchloratrices	70
3.3.1	L'éthanol	71
3.3.2	Le méthanol	71
3.3.3	Les acides gras volatils (AGV)	72
3.3.3.1	L'acide propionique	72
3.3.3.2	L'acétate	72
3.3.3.3	Conclusion sur les donneurs d'électrons	73
3.3.4	Les autres facteurs physico-chimiques influençant la déchloration réductrice des chloroéthènes	73
3.3.4.1	La température	73
3.3.4.2	Le pH	74
3.3.4.3	Effets de la présence d'autres contaminants sur la déchloration réductrice des chloroéthènes	75
3.3.5	Les cultures pures ou mixtes constituées de micro-organismes affiliés au genre <i>Dehalococcoides</i>	76
3.4	En résumé	76
4	Cinétiques de dégradation des solvants chlorés	78
4.1	Les modèles cinétiques employés dans la littérature	79
4.1.1	Introduction	79
4.1.2	L'ordre des réactions	80
4.1.2.1	La réaction d'ordre 0	80
4.1.2.2	La réaction d'ordre 1	80
4.1.2.3	La réaction d'ordre 2	81
4.1.3	Les cinétiques de Monod	81
4.1.3.1	Conclusion	82
4.1.4	Le modèle de Michaelis-Menten	82

4.1.5	Les modèles cinétiques limités par les réactifs mis en jeu	83
4.1.6	Temps de demi-vie d'un polluant	84
4.2	Comparaison des différents modèles cinétiques employés pour estimer la biodégradation dans le sous-sol	84
4.3	Revue de constantes de dégradation des chloroéthènes	85
4.3.1	A l'échelle laboratoire	85
4.3.2	A l'échelle terrain	86
4.4	En résumé	88
5	Le concept du changement d'échelle	89
5.1	Généralités	90
5.1.1	La micro-échelle	91
5.1.2	La méso-échelle	91
5.1.3	La macro-échelle	91
5.2	Relations entre les échelles et la bioremédiation	92
5.3	Les différentes approches utilisées pour mettre en évidence la biodégradation	92
5.3.1	L'échelle colonne	93
5.3.2	Conclusion	93
5.4	Comparaisons entre les différentes échelles d'observation	93
5.4.1	Différences entre l'échelle microcosme et l'échelle colonne	93
5.4.2	Différences globales entre les échelles laboratoire et les échelles terrain	94
5.5	L'estimation des cinétiques de dégradation à l'échelle réelle	94
5.5.1	La méthode de la ligne centrale	95
5.5.2	Les méthodes expérimentales de terrain pour la détermination de constantes de dégradation	96
5.5.2.1	Les test en push-pull	97
5.5.2.2	Le test d'écoulement en dipôle	99
5.5.2.3	Conclusion	100
6	Modélisation des panaches de solvants chlorés	101
6.1	Généralités	102
6.2	Le modèle conceptuel	102
6.3	Les modèles couramment employés dans le cadre de l'Atténuation Naturelle	103
6.4	La description des différents modèles	105
6.4.1	Le modèle TBC (Transport, Biochemistry, Chemistry) (Schäfer <i>et al.</i> (1998))	105
6.4.2	Le modèle Biochlor	105
6.4.3	Le modèle Phast	106
6.4.4	Les modèles MT3D et MT3DMS	106

TABLE DES MATIÈRES

6.4.5	Le modèle RT3D	107
6.4.6	Le modèle BioRedox	108
6.4.7	Le modèle Bio3d	108
6.4.8	Le modèle NAS (Natural Attenuation Software)	108
6.4.9	Le modèle Seam3d	109
6.4.10	Le modèle Pht3d	109
6.4.11	Le modèle VisualRFlow	110
6.4.11.1	Les principes de base	110
6.4.11.2	La modélisation du transport	111
6.4.11.3	La modélisation des réactions en chaîne	112
6.5	Choix de notre modèle	113
6.6	Le code géochimique Phreeqc	113
6.6.1	Les approches thermodynamiques et cinétiques	114
6.6.2	Les approches cinétiques	114
6.6.3	Le transport 1D	115
II	Matériel et méthodes	116
7	Quantification des solvants chlorés en phase aqueuse	117
7.1	Protocole de dosage des solvants chlorés dans une matrice aqueuse	118
7.1.1	La préconcentration à l'aide de la technique par espace de tête statique	118
7.1.2	Description du matériel analytique	119
7.1.3	Méthodes et paramètres analytiques	120
7.2	Détermination des concentrations en solvants chlorés par le calcul	121
7.3	Préparations des solutions étalons	122
7.3.1	Mesures de sécurité	122
7.3.2	Mélange de PCE, de TCE et d'isomères du DCE	123
7.3.3	La solution de CV	124
7.3.4	La solution d'éthylène	124
7.3.5	Préparations des solutions étalons	124
7.4	Courbes d'étalonnage pour les 6 solvants chlorés	125
7.5	Performances analytiques	125
7.5.1	Limites de détection	125
7.5.2	Répétabilité	127
7.5.3	Reproductibilité	127

8 Les microcosmes	128
8.1 Le principe d'un microcosme	129
8.2 L'étude de la population bactérienne KB-1 en réacteurs fermés	129
8.3 La composition du milieu de culture	130
8.4 La conservation des échantillons	131
8.5 Analyse des ions majeurs	131
9 La colonne	132
9.1 Le dispositif expérimental	133
9.2 La caractérisation du sous-sol	134
9.2.1 Les paramètres physico-chimiques	134
9.2.2 La capacité d'adsorption des sédiments de la colonne	134
9.2.3 La Distribution des Temps de Séjour (DTS)	135
9.2.4 La fonction de Distribution des Temps de Séjour	135
9.2.5 Détermination de la dispersivité longitudinale	137
9.3 Expériences de biodégradation	137
10 Mesures <i>in situ</i> sur le site réel	139
10.1 Les tests push-pull	140
10.1.1 L'expérience 1	140
10.1.2 L'expérience 2	140
10.1.3 L'expérience 3	141
10.1.4 L'expérience 4	141
10.2 Le test d'écoulement en dipôle	141
III Résultats expérimentaux	143
11 Les expérimentations en microcosme	144
11.1 L'étude de la population bactérienne KB-1	145
11.1.1 L'influence du type de matière organique	145
11.1.1.1 La nature de la matière organique	146
11.1.1.2 Les alcools	146
11.1.1.3 Le lactate de sodium	148
11.1.2 L'influence des ions sulfate	148
11.1.2.1 Influence des ions sulfate sur la dégradation du TCE	149
11.1.2.2 En présence de propionate	149
11.1.2.3 En présence de lactate	150
11.1.2.4 En résumé	151

TABLE DES MATIÈRES

11.1.3	L'influence du ratio propionate/TCE	152
11.2	Les microcosmes du site réel	156
11.2.1	Compositions initiales des microcosmes du site réel	156
11.2.2	Le point Pz62	156
11.2.2.1	Les microcosmes Pz62 et Pz62-PCE	157
11.2.2.2	Le microcosme Pz62-Propio	158
11.2.3	Le point Pz89	159
11.2.3.1	Les microcosmes Pz89 et Pz89-PCE	160
11.2.3.2	Le microcosme Pz89-Propio	161
11.2.4	Le point Pz90	162
11.2.4.1	Les microcosmes Pz90 et Pz90-PCE	162
11.2.4.2	Le microcosme Pz90-Propio	163
11.2.5	Le point Pz65	164
11.2.5.1	Les microcosmes Pz65 et Pz65-PCE	164
11.2.5.2	Le microcosme Pz65-Propio	165
11.3	En résumé	166
12	L'échelle colonne	168
12.1	Caractérisation de la matrice solide de la colonne	169
12.2	Caractérisation hydrodynamique de la colonne	171
12.2.1	La distribution des Temps de Séjour	171
12.2.2	La dispersivité longitudinale	172
12.2.3	L'adsorption des solvants chlorés sur les sédiments	174
12.3	Etablissement d'un environnement réducteur dans la colonne	174
12.3.1	Réduction des oxyhydroxydes de fer amorphes par l'hydroxylamine	174
12.3.2	Inoculation de la colonne par la population bactérienne	175
12.4	Les expériences de biodégradation	176
12.4.1	Biodégradation en absence de sulfates	176
12.4.2	Biodégradation en présence de sulfates	177
12.4.2.1	Avec 10 mg.L ⁻¹ en sulfates	177
12.4.2.2	Avec 50 mg.L ⁻¹ en sulfates	178
12.4.3	L'effet de la teneur en propionate sur la biodégradation	179
12.5	En résumé	180
13	Description du site pollué	181
13.1	Description générale	182
13.1.1	Situation géographique	182

TABLE DES MATIÈRES

13.1.2	Contexte géologique régional	182
13.1.3	Contexte hydrogéologique	183
13.1.3.1	Les différents aquifères localisés	183
13.1.3.2	Piézométrie	183
13.1.3.3	Perméabilité	183
13.1.4	Caractéristiques de la source de contamination en PCE et en huiles minérales	185
13.1.4.1	La contamination en solvants chlorés	185
13.1.4.2	La contamination des sols	185
13.1.4.3	Données concernant le lac	186
13.1.4.4	La contamination en huiles minérales	186
13.1.4.5	Masse de pollution s'accumulant en profondeur	188
13.1.4.6	Les travaux de dépollution antérieurs et actuels	188
13.2	Vision générale de l'évolution temporelle de la pollution sur le site	188
13.2.1	Etat actuel de la contamination sur le site	189
13.2.1.1	Etat actuel de la zone source	189
13.2.1.2	Etat actuel de la contamination sur une ligne centrale virtuelle	190
13.2.2	Evolution globale de la zone source depuis sa découverte	191
13.2.3	Evolution globale de la pollution en chloroéthènes sur une ligne virtuelle	192
13.2.3.1	Evolution de la teneur en chloroéthènes sur Pz90	193
13.2.3.2	Evolution de la concentration en chloroéthènes sur Pz65-1	194
13.2.3.3	Evolution de la concentration en chloroéthènes sur Pz65-2	195
13.2.3.4	Evolution de la concentration en chloroéthènes sur Pz67	196
13.2.3.5	Evolution des concentrations en chloroéthènes sur Pz69	197
13.2.3.6	En résumé	198
13.3	Mesures des gaz du sol	198
13.4	Mesures de l'air ambiant des ateliers	199
13.5	Les campagnes de terrain	199
13.5.1	Les profils de pH	200
13.5.2	Les profils de potentiel redox	201
13.5.3	Les profils de conductivité	201
13.5.4	Les profils de température	202
13.5.5	Analyse des ions majeurs	203
13.5.5.1	La répartition spatiale des ions nitrates	203
13.5.5.2	La répartition spatiale des sulfates	203
13.5.5.3	La répartition spatiale des ions chlorures	205
13.5.6	Conclusion	206
13.6	Le transport des solvants chlorés sur le site	206

13.6.1	Démarche employée	206
13.6.2	Estimations des lignes centrales virtuelles du panache	207
13.7	Les expériences <i>in situ</i>	210
13.7.1	Les tests en push-pull	211
13.7.1.1	Expérience 1	211
13.7.1.2	Expérience 2	211
13.7.1.3	Expérience 3	212
13.7.1.4	Expérience 4	212
13.7.2	Les tests d'écoulement en dipôle	213
13.7.2.1	Le suivi des paramètres physico-chimiques majeurs	213
13.7.2.2	Le suivi des chloroéthènes	216
13.8	En résumé	216
14	La modélisation de la biodégradation des chloroéthènes à différentes échelles	218
14.1	Objectifs du modèle Phreeqc	219
14.2	Le modèle thermodynamique	219
14.2.1	Description générale	219
14.2.2	Calage du modèle thermodynamique	220
14.3	Modélisation de la biodégradation dans les microcosmes Pz90-Propio et Pz65-Propio	222
14.4	Modélisation des phénomènes ayant lieu dans la colonne	223
14.4.1	Le modèle 1D	224
14.4.1.1	Le transport	224
14.4.1.2	Les cinétiques de réaction	224
14.4.2	Les expériences modélisées	225
14.4.2.1	Modélisation de la déchloration réductrice en absence de sulfate	226
14.4.2.2	Modélisation de la déchloration réductrice en présence de sulfates	227
14.4.3	Influence des sulfates à l'échelle colonne	227
14.5	La modélisation de l'Atténuation Naturelle sur le site d'étude	228
14.5.1	Modélisation de l'écoulement	230
14.5.2	Les conditions aux limites	230
14.5.3	Modélisation du transport	231
14.5.4	Modélisation des réactions de biodégradation	234
14.5.4.1	Sous VisualRFlow	234
14.5.4.2	Sous Pht3d	236

IV Discussion	238
Conclusion	247
Bibliographie	250
Annexes	271
A Diffractogramme obtenu après analyse des sédiments par diffractométrie	271
B Modèle utilisé pour la simulation du transport approximatif des solvants chlorés sur le site X	273
C Codes utilisés pour les simulations de la déchloration réductrice en laboratoire sur Phreeqc-2	275
D Données piézométriques de la campagne de juillet 2008	280
E Panaches modélisés avec VisualRFlow pour la campagne de juillet 2008	281
F Panaches modélisés avec Pht3d pour la campagne de juillet 2008	285

Table des figures

1.1	Formules développées des solvants chlorés les plus communs (adapté de Wiedemeier <i>et al.</i> (1999))	30
1.2	Evolution de la consommation en solvants chlorés en Europe entre 1990 et 2005 pour le PCE, le TCE et le Dichlorométhane (DCM) (Source : (ECSA))	32
2.1	Dispersivité longitudinale en fonction de l'échelle d'observation (Gelhar <i>et al.</i> (1992))	52
5.1	Les différentes échelles d'observation (Sturman <i>et al.</i> (1995))	90
5.2	Etape d'injection lors d'un test push-pull (Source : Istok <i>et al.</i> (1997))	98
5.3	Etape d'extraction lors d'un test push-pull (Source : Istok <i>et al.</i> (1997))	98
7.1	Schéma simplifié d'un système chromatographique	119
7.2	Courbes d'étalonnage des 6 solvants chlorés pour des concentrations comprises entre 3 et 15 mg.L ⁻¹ ; a : PCE, b : TCE, c : cDCE, d : tDCE, e : 1,1-DCE, f : CV	126
8.1	Schéma d'un microcosme de laboratoire équipé d'une vanne Mininert	129
9.1	Schéma du dispositif expérimental de l'échelle colonne	133
9.2	Photographie de la colonne de sol	133
9.3	Représentation de la Distribution des Temps de Séjour dans un réacteur réel : (a) pour une injection-impulsion, (b) pour une injection échelon (Source : Villiermaux (1993))	136
10.1	Schéma global du test en push-pull effectué sur le site X	140
10.2	Dispositif expérimental utilisé pour la stimulation de l'activité déchloratrice et la mesure de cinétiques de dégradation in situ	142
10.3	Dispositifs utilisés sur le terrain	142
11.1	Influence de la présence de méthanol et d'éthanol sur la biodégradation du TCE et du PCE	147
11.2	Evolution des concentrations en chloroéthènes en présence de lactate de sodium	148
11.3	Influence des ions sulfate sur la biodégradation du TCE avec la population bactérienne KB-1 avec (a) 100 mg.L ⁻¹ et (b) 250 mg.L ⁻¹ de sulfates	150

TABLE DES FIGURES

11.4 Evolution des concentrations en chloroéthènes avec deux concentrations en sulfates différentes, (a) 100 mg.L ⁻¹ et (b) 250 mg.L ⁻¹	151
11.5 Teneurs en chloroéthènes obtenus avec un ratio 2 : 1	153
11.6 Evolution des concentrations en chloroéthènes avec un ratio 5 : 1	153
11.7 Evolution des concentrations en chloroéthènes avec un ratio 10 : 1	154
11.8 Evolution de la concentration en chloroéthènes sur Pz62 (à gauche) et Pz62-PCE (à droite)	158
11.9 Evolution de la concentration en chloroéthènes dans le microcosme Pz62-Propio	159
11.10 Photographie illustrant la précipitation du sulfure de fer dans le microcosme Pz62-Propio	160
11.11 Evolution des concentrations en chloroéthènes sur Pz89 et Pz89-PCE	160
11.12 Evolution des concentrations en chloroéthènes sur Pz89-Propio	161
11.13 Evolution de la concentration en chloroéthènes dans les microcosmes Pz90 et Pz90-PCE	163
11.14 Evolution des concentrations en chloroéthènes sur Pz90-Propio	164
11.15 Evolution des concentrations en chloroéthènes sur Pz65 et Pz65-PCE	165
11.16 Evolution des concentrations en chloroéthènes sur Pz65-Propio	166
12.1 Exemple de la distribution du temps de séjour pour une injection échelon avec un débit d'alimentation appliqué de 0,7 mL.min ⁻¹	171
12.2 Exemple des données de traçage obtenues pour un débit d'alimentation de 0,7 mL.min ⁻¹ avec la solution analytique 1D correspondante	173
12.3 Evolution de la teneur en fer total dissous et du potentiel redox en fonction du temps de fonctionnement	175
12.4 Evolution des concentrations en chloroéthènes en absence d'ions sulfates	177
12.5 Evolution des concentrations en chloroéthènes en présence de 10 mg.L ⁻¹ d'ions sulfates	178
12.6 Evolution des concentrations en chloroéthènes avec 50 mg.L ⁻¹ d'ions sulfates	179
12.7 Expérimentations en colonne avec 50 mg.L ⁻¹ de sulfates et respectivement 30 et 50 mg.L ⁻¹ en propionate	180
13.1 Carte du site comprenant la localisation des piézomètres principaux	182
13.2 Evolutions des niveaux piézométriques NGF sur plusieurs ouvrages	184
13.3 Carte piézométrique de l'aquifère des alluvions construite avec les données du juillet 2008 (échelle métrique)	184
13.4 Schéma conceptuel du devenir de la contamination en solvants chlorés avant les procédures de réhabilitation, 1 : Migration verticale, 2 : Migration horizontale, 3 : Migration dans le lac, 4 : Evaporation	186
13.5 Schéma conceptuel du devenir des HC sur le site (1 : migration verticale, 2 : migration horizontale, 3 : migration dans le lac, 4 : évaporation)	187
13.6 Evolution de la teneur totale molaire en solvants chlorés en mars et en juillet 2008	189

TABLE DES FIGURES

13.7 Répartition des chloroéthènes au niveau des deux piézomètres proches de la source, Pz62 et Pz63 .	190
13.8 Pourcentage et répartition spatiale des solvants chlorés sur une ligne droite virtuelle au mois de novembre 2008	191
13.9 Répartitions temporelles et pourcentages molaires des solvants chlorés dans la zone source depuis sa découverte	192
13.10 Répartitions temporelles et pourcentages molaires des solvants chlorés sur le point Pz90	193
13.11 Répartitions temporelles et pourcentages molaires des solvants chlorés sur le point Pz65-1	194
13.12 Evolution des teneurs en chloroéthènes sur Pz65-2	195
13.13 Répartitions temporelles et pourcentages molaires des solvants chlorés sur le point Pz90	196
13.14 Répartitions temporelles et pourcentages molaires des solvants chlorés sur le point Pz90	197
13.15 Les profils de pH réalisés sur plusieurs points de la ligne centrale virtuelle	200
13.16 Les différents profils redox en fonction de la profondeur le long de la ligne centrale virtuelle . . .	201
13.17 Profils de conductivité mesurés sur plusieurs points du site	202
13.18 Profils de température mesurés sur le site	203
13.19 Répartition spatiale des ions nitrates au mois de juillet 2008	204
13.20 Répartition spatiale des ions sulfates sur le site d'étude	204
13.21 Répartition spatiale des ions sulfates sur le site d'étude	205
13.22 Evolution de la somme totale molaire des solvants chlorés sur plusieurs piézomètres	207
13.23 Exemple de l'évolution de la teneur totale molaire en solvants chlorés sur la portion transversale d'un panache	208
13.24 Coordonnées des différents piézomètres utilisés pour la modélisation du transport	209
13.25 Evolution des lignes centrales sur 7 campagnes de suivi différentes, A : prise en compte de tous les piézomètres, B : exclusion de certains piézomètres	210
13.26 Evolution de la concentration en éthanol lors de l'expérience 4 en push-pull	213
13.27 Evolution de la conductivité en fonction du temps de l'expérience	214
13.28 Evolution de la conductivité et du potentiel redox corrigé en fonction de la durée de l'expérience .	215
13.29 Evolution de la température et des teneurs en oxygène en fonction de la durée de l'expérience . .	215
13.30 Evolution de la concentration en solvants chlorés lors du test d'écoulement en dipôle	216
14.1 Données utilisées pour le calage du modèle	221
14.2 Modèle thermodynamique développé avec Phreeqc	222
14.3 Biodégradation séquentielle du PCE jusqu'au cis-1,2-DCE en présence de sulfates	223
14.4 Résultats de la modélisation de l'expérience effectuée sans ajout de sulfates	226
14.5 Calage du modèle pour les expériences réalisées avec 30 mg.L ⁻¹ de sulfates (A et C) et 50 mg.L ⁻¹ de sulfates (B et D)	229
14.6 Carte du site à l'échelle métrique représentant l'épaisseur de la zone saturée	231

TABLE DES FIGURES

14.7	Carte à l'échelle métrique représentant les différentes zones de perméabilités insérées pour la seconde simulation de l'écoulement (K en $m.an^{-1}$)	232
14.8	Carte à l'échelle métrique représentant les différentes zones de perméabilités insérées pour la première simulation de l'écoulement	233
A.1	Diffractogramme obtenu après analyse des sédiments par diffractométrie	272
D.1	Données piézométrique de juillet 2008	280
E.1	Panache simulé de PCE avec VisualRFlow	281
E.2	Panache simulé de TCE avec VisualRFlow	282
E.3	Panache simulé de DCE avec VisualRFlow	282
E.4	Panache simulé de CV avec VisualRFlow	283
E.5	Carte simulée des concentrations en hydrogène dissous sur le site d'étude avec VisualRFlow	283
E.6	Carte simulée des teneurs en sulfates avec VisualRFlow	284
F.1	Panache de PCE simulé avec Pht3d	285
F.2	Panache de TCE simulé avec Pht3d	286
F.3	Panache de DCE simulé avec Pht3d	286
F.4	Panache de CV simulé avec Pht3d	287
F.5	Panache d'oxygène simulé avec Pht3d	287
F.6	Panache de sulfates simulé avec Pht3d	288
F.7	Panache d'hydrogène simulé avec Pht3d	288

Liste des tableaux

1.1	Principaux polluants susceptibles d'être rencontrés dans les cas de pollution des sols et des eaux souterraines (Source : http://basol.environnement.gouv.fr/tableaux/home.htm)	30
1.2	Applications industrielles principales des chloroéthènes (Source : fiche de données toxicologiques et environnementales de substances toxiques, INERIS, http://www.ineris.fr)	31
1.3	Principales propriétés physico-chimiques des chloroéthènes (Source : Yaws (1999), ¹ Mackay <i>et al.</i> (2000), ² Haws <i>et al.</i> (2006), ⁴ Lee et Batchelor (2004))	32
1.4	Classement du caractère cancérigène des chloroéthènes selon la législation européenne	34
1.5	Synthèse des différentes techniques de dépollution de sites contaminés en solvants chlorés (Source : Brusseau <i>et al.</i> (2001), Friis (2006))	39
1.6	Techniques biologiques de dépollution innovantes applicables sur des sites contaminés en solvants chlorés (Source : ADEME (2006))	40
3.1	Mécanismes de biodégradation aérobie et anaérobie des chloroéthènes(¹ : US-EPA (2000), ² : Semprini (1997))	62
3.2	Revue des concentrations seuil en hydrogène pour plusieurs processus redox	68
3.3	Gammes et valeurs de température correspondant à des taux de croissance et des taux de déchloration maximaux	74
3.4	Pourcentages de déchloration du PCE et de formation de méthane en fonction du pH appliqué (Zhuang et Pavlostathis (1995))	75
3.5	Les populations bactériennes contenant des organismes affiliés à <i>Dehalococcoïdes</i> (DR : Déchloration réductrice, Co : Cométabolisme)	77
4.1	Valeurs de constantes de dégradation des chloroéthènes mesurées à l'échelle laboratoire	86
4.2	Valeurs de constantes de dégradation du premier ordre estimées à partir de données de sites réels	87
5.1	Variations des temps de demi-vie en fonction des échelles d'observation	92
6.1	Revue bibliographique des codes de calcul les plus utilisés pour la modélisation de l'A.N. dans des sites contaminés en solvants chlorés	104

6.2	Les potentialités et limites du logiciel VisualRFlow	111
7.1	Paramètres analytiques utilisés pour la quantification des solvants chlorés	120
7.2	Programme de température utilisé pour la colonne de séparation	121
7.3	Liste des réactifs employés pour la préparation des solutions étalons en solvants chlorés	123
7.4	Exemple de calcul de volumes à ajouter pour une solution contenant un mélange de solvants chlorés à 1g.L^{-1}	123
7.5	Limites de détection estimées pour les solvants chlorés dosés	125
7.6	Répétabilité déterminés pour les solvants chlorés analysés	127
8.1	Composition chimique du milieu de culture élaboré selon Edwards et Grbic-Galic (1994)	130
11.1	Informations expérimentales sur les réacteurs fermés destinés à l'étude de l'influence du type de donneurs d'électrons	146
11.2	Composition des microcosmes destinés à l'étude de l'influence des ions sulfate sur la déchloration réductrice du TCE	149
11.3	Conditions expérimentales appliquées pour l'influence du ratio matière organique/TCE	152
11.4	Conditions de préparation des microcosmes du site réel	157
12.1	Caractéristiques physico-chimiques des sédiments de la colonne	169
12.2	Conditions opératoires appliquées lors de la détermination de la DTS dans la colonne	171
12.3	Valeurs des temps de séjour obtenues en fonction du débit d'alimentation de la colonne	172
12.4	Valeurs des dispersivités longitudinales obtenues en fonction du débit d'alimentation de la colonne	173
13.1	Valeurs des concentrations des gaz du sol pour les campagnes de mars 2007 et août 2007	199
14.1	Réactions et constantes d'équilibre standard à 25°C (Source : Wiedemeier <i>et al.</i> (1999))	220
14.2	Données thermodynamiques calées pour les réactions séquentielles de biodégradation du PCE	221
14.3	Valeurs des constantes de dégradation ajustées à partir des résultats des microcosmes Pz90-Propio et Pz65-Propio	222
14.4	Paramètres de transport utilisés dans Phreeqc	224
14.5	Concentrations minimales en H_2 prises en comptes dans le modèle cinétique pour les différents processus redox	225
14.6	Paramètres de calage des constantes de dégradation lors de l'expérience réalisée sans sulfates	227
14.7	Paramètres de calage des constantes de dégradation lors de l'expérience réalisée avec 30 et 50 mg.L^{-1} sulfates	228
14.8	Valeurs des constantes de dégradation du premier ordre estimées à l'échelle réelle avec VisualRFlow	235
14.9	Constantes de dégradation des solvants chlorés ajustées avec Pht3d	237

Liste des abréviations

Abréviation	Signification
1,1,1-TCA	1,1,1-trichloroéthane
1,1,2-TCA	1,1,2-trichloroéthane
1,2-DCA	1,2-Dichloroéthane
1,2-DCE	1,2-Dichloroéthylène
AGV	Acides Gras Volatils
A.N.	Atténuation Naturelle
ANC	Atténuation Naturelle Contrôlée
AND	Atténuation Naturelle Dynamisée
ATDSR	Agency of Toxic Substances Disease Registry
ATTENA	ATTénuation NATurelle des polluants organiques dans les eaux souterraines
BASIAS	Base de données d'Anciens Sites Industriels et Activités de Service
BASOL	Base de données sur les sites et sols pollués (ou potentiellement pollués) appelant une action des pouvoirs publics, à titre préventif ou curatif
BTEX	Benzène Toluène Ethylbenzène Xylène
Cis-1,2-DCE	Cis-1,2-Dichloroéthylène
CV	Chlorure de Vinyle
DCM	Dichlorométhane
DSN	Dépression du système nerveux
DNAPL	Dense Non-Aqueous Phase Liquids
ECETOC	European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HSDB	Hazardous Substances Data Bank
IARC	International Agency for Research on Cancer
ICPE	Installations Classées pour la Protection de l'Environnement
INCORE	INtegrated COnccept for groundwater REMediation
INERIS	Institut National de l'Environnement et des RISques
IUPAC	International Union Pure and Applied Chemistry

Abréviation	Signification
KORA	Retention and Degradation Processes to Reduce Contaminants in Groundwater and Soil
MACAOH	Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des composés Organo-Halogénés
NICOLE	Network for Industrially Contaminated Land in Europe
OSWER	Office of Solide Waste and Emergency Response
PCE	Tétrachloroéthylène
SIREN	SIte for Innovative Research into monitored Natural attenuation
TC	Tétrachlorure de carbone
TEAP	Terminal Electron Accepting Process
TCE	Trichloroéthylène
US-EPA	United States Environmental Protection Agency

Introduction

Depuis quelques années, les pays industrialisés sont confrontés à l'augmentation considérable des besoins en eau. Parmi les réservoirs d'eau douce, les eaux souterraines constituent un compartiment environnemental à préserver durablement. Depuis le siècle dernier, de multiples situations de contamination des aquifères ont été recensées. Les introductions de polluants dans le sous-sol peuvent être le résultat de déversements accidentels, de lessivages de décharges par la pluie, d'épandages sur les sols entraînant une percolation en profondeur, ou des fuites de réservoirs de stockage.

Parmi tous les polluants industriels, les solvants chlorés constituent, depuis les années 50, une menace majeure pour les aquifères. Ce sont des substances organiques encore très fréquemment utilisées dans l'industrie ; essentiellement dans le dégraissage de pièces métalliques et dans le nettoyage à sec de vêtements. Selon la Législation Européenne, les solvants chlorés industriels sont considérés comme des composés potentiellement cancérogènes pour l'homme. De plus, leurs propriétés physico-chimiques, notamment caractérisées par leurs solubilités significatives dans l'eau, leurs masses volumiques élevées et leur grande stabilité, contribuent à envisager les solvants chlorés comme des sources de pollution à très longue durée de vie.

De nombreux procédés et techniques de dépollution sont aujourd'hui disponibles. Cependant, pour plusieurs d'entre eux, les contraintes économiques sont un frein à leur emploi. Depuis quelques années, les techniques de bioremédiation semblent être des alternatives économiquement avantageuses. Parmi elles, l'Atténuation Naturelle est de plus en plus prise en considération par les autorités.

Cette stratégie de gestion de sites contaminés est applicable dans plusieurs cas différents de pollution, notamment des contaminations par des éléments métalliques, des radionucléides, des hydrocarbures pétroliers, des hydrocarbures aromatiques polycycliques ou des substances explosives. L'Atténuation Naturelle regroupe un ensemble de processus physiques, chimiques et biologiques contribuant, sans l'intervention de l'homme, à réduire, entre autres, la masse, la toxicité, la mobilité, et la concentration des polluants dans les nappes souterraines (US-EPA (1998)). Parmi tous les mécanismes régissant l'Atténuation Naturelle des solvants chlorés, c'est la déchloration réductrice anaérobie directe qui a été démontrée comme étant le processus de dégradation majeur (Aulenta *et al.* (2006)).

Ce processus, d'origine biologique, est effectif dans des conditions biogéochimiques très spécifiques. Cependant, il est fréquent d'observer, lors de ce mécanisme et à diverses échelles d'observation, l'accumulation de sous-produits de dégradation encore plus toxiques, comme le Chlorure de Vinyle (CV), que les composés parents, dont le PCE (Aulenta *et al.* (2006)). Plusieurs causes ont été formulées pour expliquer la déchloration réductrice incomplète des

solvants chlorés ; parmi elles, nous pouvons citer les faibles teneurs en nutriments, en matière organique fermentable et les hétérogénéités du sous-sol (Harkness *et al.* (1999), Singhal *et al.* (2007)).

L'objectif de ce travail consiste à estimer si l'étude en laboratoire de la biodégradation des solvants chlorés permet de caractériser plus précisément l'Atténuation Naturelle sur un site contaminé par des solvants chlorés. En effet, les expérimentations effectuées à l'échelle réelle du site pollué comportent de nombreuses contraintes, notamment d'ordre technique. Les régimes d'écoulement des eaux souterraines ne sont pas stationnaires et de plus, le site réel est soumis périodiquement à des événements pluvieux. Cela augmente notablement les difficultés d'interprétation des résultats. En outre, les temps de séjour des polluants en zone saturée sont généralement très élevés, ce qui n'est pas en adéquation avec une étude à court terme constituant un travail de thèse. L'étude des processus de biodégradation en laboratoire est plus simple ; en particulier, cela limite énormément les échelles temporelles et spatiales. Les mesures *in situ* sur le terrain sont compliquées à mettre en oeuvre en raison des hétérogénéités du sous-sol. Nous avons ainsi opté pour l'étude de la biodégradation des solvants chlorés sur deux échelles en laboratoire : les microcosmes et la colonne de sol.

La première partie "Synthèse Bibliographique" illustre la problématique des sites pollués en France. Ce chapitre est suivi par la description des principaux mécanismes régissant l'Atténuation Naturelle des solvants chlorés dans les eaux souterraines. Une distinction, entre les processus d'origine "biologique" et abiotiques, a par ailleurs été réalisée. Puis, l'aspect cinétique de dégradation est développé ; des constantes de dégradation des solvants chlorés mesurées ou estimées à différentes échelles d'observation, recensées dans la littérature, sont évoquées puis comparées entre elles. Le concept du changement d'échelle est ensuite décrit à travers des composantes spatiales et temporelles. Enfin, le choix de l'outil de calcul, pour la simulation de l'écoulement, du transport et des réactions de biodégradation, est exposé dans une dernière partie.

La seconde partie de ce mémoire décrit les "Matériels et Méthodes" utilisés. Cette section comporte un aspect sur le développement analytique en chromatographie gaz. La suite de ce chapitre comporte les méthodes employées pour la caractérisation de la phase solide de la colonne et la détermination des paramètres hydrodynamiques de celle-ci. Enfin, les différentes échelles d'observation considérées dans cette étude sont décrites.

La dernière partie intitulée "Résultats expérimentaux" présente, en premier lieu, les résultats obtenus sur les deux échelles de laboratoire : microcosme et colonne. Le chapitre "Description du site pollué" comporte des interprétations des différentes chroniques trimestrielles que nous avons eues à notre disposition. En particulier, la démarche adoptée, pour la modélisation de l'Atténuation Naturelle sur notre site d'étude, est formulée. Le dernier chapitre de cette partie concerne les différentes approches de modélisation. Cette section comporte une approche de modélisation géochimique de la déchloration réductrice selon des aspects thermodynamiques et cinétiques. Le second volet de ce chapitre est orienté sur la modélisation de l'écoulement, du transport et de la biodégradation à l'échelle réelle.

Les liens entre les résultats issus des différentes échelles utilisées sont particulièrement mis en évidence dans ce chapitre.

La partie "Discussion" suggère les limites de la démarche que nous avons utilisée et également les différentes améliorations à apporter pour la continuité de ce projet. L'approche utilisée dans ce travail est comparée à d'autres études similaires qui ne sont pas forcément appliquées à la problématique de la pollution des eaux souterraines par des solvants chlorés. Enfin, un schéma global est proposé afin de caractériser plus précisément l'Atténuation Naturelle des solvants chlorés en zone saturée.

Première partie

Synthèse bibliographique

Chapitre 1

Le contexte des sites pollués en France : le cas des solvants chlorés

Sommaire

1.1	Généralités	29
1.2	Utilisation des solvants chlorés dans l'industrie	31
1.3	Les propriétés physico-chimiques des chloroéthènes	32
1.4	Inventaire des sites contaminés en solvants chlorés en France	33
1.5	Toxicité des chloroéthènes	34
1.6	La politique de réhabilitation des sites pollués en France	37
1.7	Les stratégies de réhabilitation existantes de sites contaminés en solvants chlorés	38

Les solvants chlorés et particulièrement le PCE et le TCE sont des substances organiques fréquemment détectées dans les eaux souterraines. Certains de ces composés sont susceptibles d'avoir un effet potentiellement cancérigène ; leur élimination est donc nécessaire afin de préserver la qualité des ressources en eaux souterraines.

La politique de gestion et de réhabilitation est succinctement exposée dans ce premier chapitre par des exemples de contamination des eaux souterraines par des solvants chlorés. Les stratégies de réhabilitation les plus courantes sont regroupées sous forme d'un tableau synthétique ; le concept français de l'Atténuation Naturelle (A.N.) sera introduit et comparé à d'autres régions du globe : notamment en Europe et en Amérique du Nord.

1.1 Généralités

Les solvants chlorés sont des substances chimiques organiques constituées uniquement d'atomes de carbone, d'hydrogène et de chlore. Plusieurs familles de solvants chlorés existent, les plus communes étant :

- les chloroéthènes, dont le PCE (Tétrachloroéthylène) et le TCE (Trichloroéthylène),
- les chloroéthanes, dont le 1,1,2-TCA (1,1,2-trichloroéthane) ou le 1,2-DCA (1,2-dichloroéthane),
- les chlorométhanes dont le chloroforme et le tétrachlorure de carbone.

Les solvants chlorés sont des DNAPL's ou Dense Non Aqueous Phase Liquids, c'est-à-dire des composés plus lourds que l'eau et non miscibles avec l'eau. Dans ce travail, nous nous sommes focalisés sur les éthènes chlorés, qui sont les solvants chlorés les plus fréquemment rencontrés dans les eaux souterraines en France (Côme *et al.* (2007)).

Les chloroéthènes sont représentés selon la formule suivante :

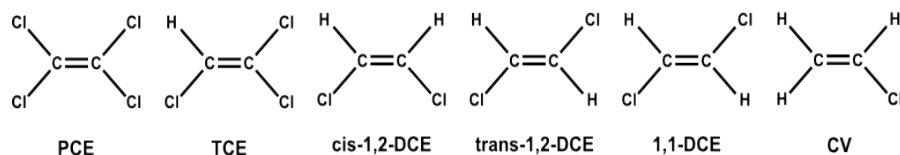
$C_2H_nCl_{4-n}$, avec n le nombre d'atomes d'hydrogène de la molécule.

La figure 1.1 ci-après présente les solvants chlorés les plus communément rencontrés dans le contexte des sites contaminés.

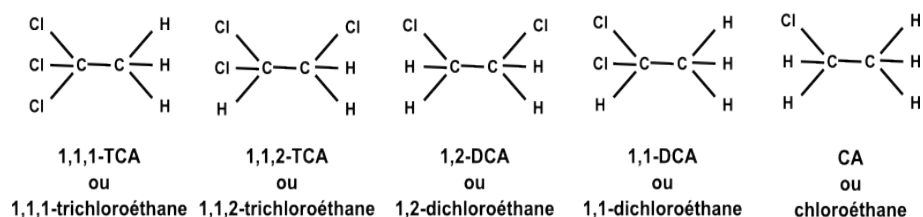
Selon le tableau 1.1 ci-après et la base de données BASOL, les sites contaminés en solvants chlorés représentent plus de 15 % de tous les sites pollués recensés en France. La base de données BASOL répertorie 652 sites contaminés en France par des solvants halogénés, dont 521 présentent des teneurs anormales dans les eaux souterraines. Un tel chiffre confirme que la contamination en solvants halogénés en France est réelle et d'ampleur significative.

Les principales causes de pollution des sols et des eaux souterraines sont les épandages sauvages, les fuites de réservoirs, les stockages de déchets plus ou moins adaptés ainsi que les accidents de transport.

Chloroéthènes



Chloroéthanes



Chlorométhanes

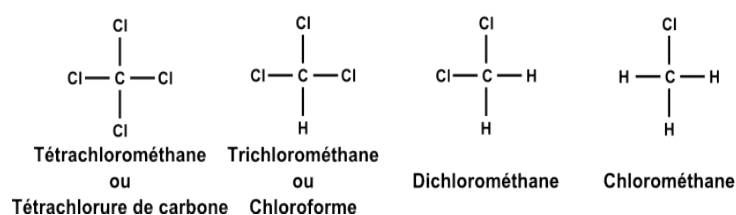


FIGURE 1.1 – Formules développées des solvants chlorés les plus communs (adapté de Wiedemeier *et al.* (1999))

Polluants	Pourcentage d'occurrence
Hydrocarbures	40,99
H.A.P. (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques)	17,80
Plomb	18,13
Zinc	10,36
Solvants halogénés	15,37
Chrome	15,87
Cuivre	15,80
Arsenic	12,50
Nickel	12,49
Cadmium	6,40

TABLE 1.1 – Principaux polluants susceptibles d'être rencontrés dans les cas de pollution des sols et des eaux souterraines (Source : <http://basol.environnement.gouv.fr/tableaux/home.htm>)

1.2 Utilisation des solvants chlorés dans l'industrie

Les solvants chlorés sont employés essentiellement en tant qu'agent dégraissant de pièces métalliques mais également dans le nettoyage à sec de vêtements. D'autres utilisations, moins courantes que les précédentes, sont également exposées dans le tableau 1.2 ci-dessous.

Substances	Applications industrielles
PCE	Nettoyage à sec des textiles, dégraissage des métaux, fabrication de décapants, d'encre d'imprimerie, d'adhésifs et de produits de nettoyage spécifiques, intermédiaires de synthèse des fréons
TCE	Dégraissage des métaux, solvant d'extraction des graisses, des huiles, des matières grasses, nettoyage à sec des textiles, fabrication d'adhésifs, de lubrifiants, de peintures, de vernis, de pesticides, de produits pharmaceutiques, de retardateurs de flamme
1,2-DCE	Intermédiaires de synthèse de composés chlorés (PCE, TCE), solvants d'extraction des graisses, des teintures, des laques, des produits à froid (parfum, caféine), agent de retardement de la fermentation
CV	Fabrication de PVC, de copolymères, de réfrigérants, de produits pour l'industrie automobile, l'isolation et les fils électriques

TABLE 1.2 – Applications industrielles principales des chloroéthènes (Source : fiche de données toxicologiques et environnementales de substances toxiques, INERIS, <http://www.ineris.fr>)

Dans le cas du 1,2-DCE (cf tableau 1.2), aucune distinction n'est réalisée entre l'isomère cis et trans du 1,2-DCE. En revanche, dans l'industrie, l'isomère trans et le mélange des deux isomères sont plus largement employés que l'isomère cis seul.

Quelques chiffres sur l'évolution de la consommation de quatre solvants chlorés en Europe de l'Ouest entre 1999 et 2004 sont représentés sur la figure 1.2 ci-après ; le tétrachloroéthylène (PCE), le trichloroéthylène (TCE) et le dichlorométhane (DCM).

Il apparaît que les consommations de PCE et de TCE diminuent : respectivement de 27% et 58%. Seulement 11% d'utilisation de DCM en moins ont été recensés. Le remplacement des solvants chlorés par des produits de substitution aussi efficaces reste encore difficile à mettre en oeuvre.

La directive du 21 avril 2004 Européenne (2004) stipule qu'une réduction significative de l'émission de composés organiques volatils, due à l'utilisation de solvants organiques dans certains vernis, peintures et dans les produits de retouche de véhicules, doit être mise en oeuvre. Cette directive devrait également contribuer à la réduction de la consommation des solvants chlorés.

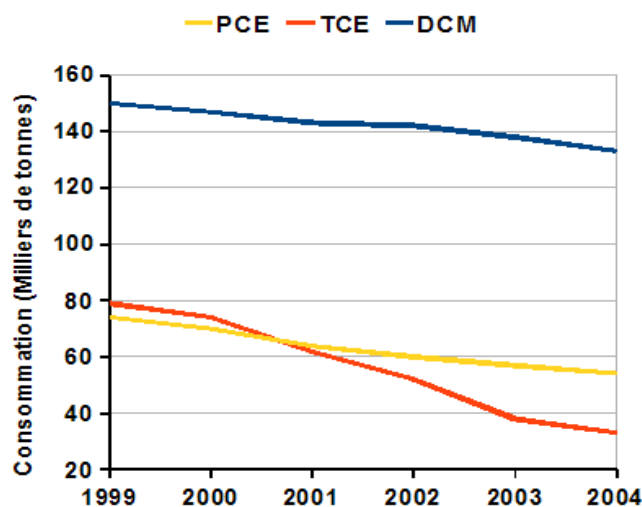


FIGURE 1.2 – Evolution de la consommation en solvants chlorés en Europe entre 1990 et 2005 pour le PCE, le TCE et le Dichlorométhane (DCM) (Source : (ECSA))

1.3 Les propriétés physico-chimiques des chloroéthènes

Les principales propriétés physico-chimiques des chloroéthènes sont exposées dans le tableau 1.3 ci-dessous.

Substance	Formule brute	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Densité (20°C)	Solubilité dans l'eau (mg.L ⁻¹ , 20°C)	log K _{ow}	K _{oc} (L.kg ⁻¹)	Constante de Henry H _{cc} (air/eau)
PCE	C ₂ Cl ₄	165,83	1,62	150	3,4	247	0,57
TCE	C ₂ HCl ₃	131,39	1,47	1070	2,42	111	0,29
Cis-1,2-DCE	C ₂ H ₂ Cl ₂	96,94	1,28	800	1,86	35,5	0,13
Trans-1,2-DCE	C ₂ H ₂ Cl ₂	96,94	1,26	600	2,09	38	0,32
1,1-DCE	C ₂ H ₂ Cl ₂	96,94	1,21	2200	2,13	65 ¹	0,89
CV	C ₂ H ₃ Cl	62,50	0,91	1600	1,62	8-98	0,87
Ethylène	C ₂ H ₄	28,05	0,57 (-130°C)	131	1,13	-	7,96

TABLE 1.3 – Principales propriétés physico-chimiques des chloroéthènes (Source : Yaws (1999), ¹ Mackay *et al.* (2000), ² Haws *et al.* (2006), ⁴ Lee et Batchelor (2004))

Les chloroéthènes sont des substances ayant une densité bien supérieure à l'eau. De tels composés sont définis selon le terme anglo-saxon de DNAPL's (Dense Non-Aqueous Phase Liquids). Les solvants chlorés sont des composés organiques solubles dans l'eau et sont fortement mobiles dans les sols. Ces substances peuvent être transportées vers d'autres environnements et en particulier vers les eaux souterraines. Les solvants chlorés peuvent constituer des sources de pollution à très long terme. En effet, de faibles quantités de DNAPL's peuvent migrer sur de longues distances. De plus, la dissolution des solvants chlorés dans les eaux souterraines est fortement favorisée et cause la formation d'un panache de pollution. L'étude de Newell et Connor (1998) porte sur une synthèse de caractéristiques de panaches de contamination en solvants chlorés. Ces expérimentations ont pu ainsi mettre en évidence que 42% des panaches sont étendus (entre 300 et 1500 m) et que 60% de ces panaches sont relativement stables. Cela constitue un problème majeur dans le cadre d'études de sites contaminés en solvants chlorés.

1.4 Inventaire des sites contaminés en solvants chlorés en France

Depuis les années 90, des efforts importants ont été mis en place, en particulier sur le recensement des sites contaminés en France. Deux bases bien documentées sont actuellement disponibles sur Internet :

- BASOL (2009), recensant plus de 4100 sites faisant l'objet de plans de gestion pour pallier aux éventuels risques sur la santé humaine,
- BASIAS (2009), répertoriant environ 180000 anciens sites contaminés ayant accueilli dans le passé une activité industrielle ou de service ; les données concernant les éventuelles pollutions ne sont pas forcément connues sur tous les sites.

Actuellement, selon la base BASOL (2009), il est répertorié 652 sites français où une pollution par des solvants halogénés a été mise en évidence. Parmi tous ces sites, 511 d'entre eux présentent des teneurs anormales en solvants halogénés dans les eaux souterraines. Ces eaux sont régulièrement surveillées pour 475 de ces sites. Seulement 7 sites ont été soumis à des plaintes suite à des odeurs. Des impacts significatifs sur la santé ont été mis en évidence sur 3 sites. A l'inverse, aucun impact n'a été signalé pour 34 sites. Enfin, sur 24 des sites, l'impact réel de la pollution par les solvants halogénés n'est pas connu.

Les impacts des nuisances sur les populations riveraines et sur le milieu naturel proches des sites sont essentiellement régis par les propriétés toxicologiques des chloroéthènes. Ce sont des substances qui peuvent présenter des risques au niveau de la santé, du fait du caractère cancérigène de certaines d'entre elles.

1.5 Toxicité des chloroéthènes

Les solvants chlorés et particulièrement les chloroéthènes sont considérés comme des substances potentiellement toxiques voire cancérogènes pour l'homme. Selon l'Union Européenne, ces produits chimiques ont été classés par catégories.

Trois catégories existent à propos de l'échelle de cancérogénicité et sont définies de la manière suivante :

- Catégorie 1 : substance considérée comme cancérigène pour l'homme,
- Catégorie 2 : substance potentiellement cancérigène pour l'homme,
- Catégorie 3 : substance préoccupante pour l'homme en raison d'effets cancérigènes.

Le tableau 1.4 ci-dessous présente le classement du seuil de cancérogénicité des chloroéthènes selon l'Union Européenne. Nous pouvons par ailleurs constater qu'aucune distinction n'est référencée entre les isomères cis et trans du 1,2-DCE.

Substance	Classement selon l'U.E.	Référence
PCE	Catégorie 3	JOCE (1996)
TCE	Catégorie 2	JOCE (2001)
1,2-DCE	Non classé	JOCE (2004)
1,1-DCE	Catégorie 3	JOCE (2004)
CV	Catégorie 1	JOCE (1993)

TABLE 1.4 – Classement du caractère cancérigène des chloroéthènes selon la législation européenne

1.5.1 Toxicité aiguë

Globalement, les données concernant les effets de l'exposition aux chloroéthènes sur l'homme sont très hétérogènes en fonction du composé.

Il reste que la plupart des études disponibles au sujet de l'exposition d'individus aux chloroéthènes sont focalisées sur la toxicité aiguë, c'est-à-dire une exposition à court terme à des concentrations importantes.

Les résultats des expositions prolongées en chloroéthènes semblent être en revanche plus difficiles à exploiter ; plusieurs données restent cependant disponibles.

Lors d'expositions aiguës au PCE, les symptômes principaux relevés sont des troubles cardiaques, s'accompagnant de pertes de conscience, voire de coma, et particulièrement des dépressions du système nerveux central (DSN) (Ferrau *et al.* (1980), ATSDR (1997)). Des oedèmes, voire des érythèmes, ont été observés lors d'un contact cutané avec de fortes concentrations en PCE ; ces symptômes ayant disparu spontanément (Metz *et al.* (1982)).

Les expositions à court terme en TCE induisent des effets similaires à ceux du PCE, qui sont essentiellement caractérisés par des DSN précédées d'une phase d'excitation (euphorie, ébriété) (Kleinfeld et Tabershaw (1954)). D'autres expositions accidentelles durant 20 à 30 minutes ont révélé une perte de conscience, des maux de tête, des vertiges ainsi que des brûlures aux yeux (Kostrzewski *et al.* (1993)). Le contact cutané avec du TCE peut également impliquer un dessèchement de la peau, des érythèmes et des gerçures.

Les données concernant le 1,2-DCE sont en revanche très limitées. Seules des DSN ont pu être décelées, suite à une exposition en trans-1,2-DCE (1700-2200 ppm) durant 5 minutes ; d'autres symptômes comme des nausées, des somnolences et des vertiges ont été également constatés (Lehman et Schmidt-Kehl (1936)). Aucun cas de toxicologie aiguë n'a été recensé à propos du cis-1,2-DCE.

L'exposition à 4000 ppm de 1,1-DCE a également démontré une DSN, elle-même précédée de symptômes analogues au PCE et au TCE (Gibbs et Wessling (1983)). L'exposition au 1,1-DCE a également mis en évidence des inflammations des muqueuses de l'appareil respiratoire ainsi que des irritations de la peau et des yeux, caractérisées par des conjonctivites (HSDB (1993), US-EPA (1979)). De plus, l'injection liquide de 1,1-DCE a provoqué des douleurs abdominales, des maux de gorge et des risques élevés de pneumopathie (OMS (1993)).

Les cas d'exposition au Chlorure de Vinyle ont également pour conséquence une DSN, suivie d'un grand nombre d'autres symptômes tels que des vertiges, des troubles de la coordination des mouvements, de la vue et de la mémoire (Ho *et al.* (1991), Langauer-Lewowicka *et al.* (1983)). Des pertes de l'orientation ainsi que des sensations de brûlures aux pieds suite à une exposition de 25000 ppm pendant 3 minutes sont également recensées (Patty *et al.* (1930)). Le contact cutané de CV a impliqué les apparitions d'érythèmes et de brûlures au second degré ; la concentration en CV n'étant pas mentionnée (Harris (1953)).

1.5.2 Toxicité chronique

Les études mettant en évidence la toxicité chronique des chloroéthènes ne sont pas clairement exploitables mais illustrent toutefois les risques liés à l'exposition à long terme de ces substances.

Ainsi, une étude de Nakatsuka *et al.* (1992) décrit un cas d'exposition de deux types de personnes travaillant dans des entreprises de nettoyage à sec de vêtements ; les individus effectuant les nettoyages et les autres repassant les vêtements. Il est apparu que les personnes effectuant le nettoyage étaient exposées à de plus fortes quantités de PCE (7,3 ppm) que les personnes repassant les vêtements (4,8 ppm), et ce, sur 106 mois d'exposition. Un test sur la reconnaissance des couleurs a permis de démontrer que seules 3 des 35 personnes ont réalisé correctement le test. Une corrélation a ainsi pu être établie entre la teneur en PCE dans l'air et l'altération de la vision des couleurs.

L'exposition prolongée de populations à des eaux de boisson contaminées en TCE (0,3 à 0,5 ppm) a révélé un grand nombre de troubles ; essentiellement neurologiques, gastro-intestinaux, cardiaques, immunologiques et respiratoires (Byers *et al.* (1988), Kilburn et Warshaw (1993)). Des cas d'hépatite aiguë ont été décelés suite à l'exposition de personnes au TCE (40 à 800 ppm) durant plusieurs années (Schattner et Malnick (1990)).

Aucune donnée n'est en revanche disponible sur les expositions à long terme au cis et au trans-1,2-DCE. Les études de toxicité chronique du 1,1-DCE ne sont pas particulièrement exploitables. Seule une inhalation à long terme de 1,1-DCE a provoqué des troubles hépatiques et rénaux (US-EPA (1976)).

L'exposition prolongée au CV a pour effet majeur l'apparition de la maladie dite "du chlorure de vinyle". C'est un syndrome qui a été mis en évidence suite à des expositions à long terme au CV (1000 ppm), qui étaient fréquentes avant 1974 (Thiess et Versen (1974)). Cette maladie est caractérisée par les symptômes suivants : douleurs articulaires, étourdissements, troubles de la vue, fatigue, perte d'appétit, nausées, insomnies, essoufflements et douleurs abdominales.

Un très grand nombre de travaux ont démontré le caractère potentiellement toxique des chloroéthènes. Les toxicités réelles, notamment celles des isomères du dichloroéthylène, ne sont pas encore suffisamment connues. En revanche, nous savons que le CV est le solvant chloré le plus dangereux pour la santé.

1.5.3 Cancérogénicité du chlorure de vinyle

L'exposition des populations industrielles au CV par inhalation a présenté des cas de tumeurs du foie, du cerveau, du poumon ainsi que du système hématolymphopoiétique (IARC (1978)). Plusieurs études ont particulièrement démontré le lien entre les cancers du foie et l'exposition au CV, en France et en Italie dans une usine de fabrication de CV (Laplanche *et al.* (1992), Pirastu *et al.* (1998)). Selon Wong *et al.* (1991) et Simonato *et al.* (1991), le nombre élevé de cas de cancers du foie serait lié à la durée d'utilisation et à l'intensité de l'exposition en CV. Ces études ont également rapporté des excès de cas de cancers du cerveau dans des populations travaillant dans des usines de fabrication de PVC. Selon

ECETOC (1988), le lien entre le CV et le développement des tumeurs autres que celles du foie peut être remis en cause. De plus, Waxweiler *et al.* (1981) ont montré que les poussières de PVC engendrent un nombre plus élevé de cancers du poudons qu'avec le CV. De part son classement en catégorie 1 de substance cancérogène selon la législation européenne, les émissions de chlorure de vinyle dans la biosphère doivent être évitées.

1.6 La politique de réhabilitation des sites pollués en France

En France, les pouvoirs publics ont mis en application une gestion des risques pour la population française. Des normes de réglementation d'utilisation des eaux de boisson, des denrées alimentaires et de l'air extérieur ont été mises en place. Ces valeurs correspondent au niveau de risque accepté par les pouvoirs publics pour l'ensemble de la population.

Les sites où les sols ont été directement ou non contaminés par des activités industrielles sont régis selon la loi relative aux Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE) du 19 juillet 1976 et au décret du 21 septembre 1977, ainsi qu'à la loi sur l'Eau du 3 janvier 1992 et celle sur les déchets du 15 juillet 1975.

Selon la circulaire du 8 février 2007 relative aux installations classées, deux étapes sont à prendre en considération pour la gestion de sites potentiellement pollués. La première étape est le schéma conceptuel permettant de saisir les relations entre :

- les sources de pollution,
- les différents milieux de transfert et leurs caractéristiques déterminant l'étendue de la pollution,
- les compartiments à protéger : les populations riveraines et les ressources naturelles.

La seconde étape constitue la mise en oeuvre des actions complémentaires. Des éventuels diagnostics et études complémentaires doivent être éventuellement réalisés. Suite à des discussions entre l'exploitant et l'inspection des installations classées, des mesures de gestion sont entreprises.

Deux démarches de gestion sont définies :

- la démarche d'interprétation de l'état des milieux (IEM) où il est nécessaire de confirmer que celui-ci est compatible avec les usages déjà fixés,
- le plan de gestion : lorsque la situation permet d'agir aussi bien sur l'état du site (aménagement, dépollution) que sur les usages qui peuvent être choisis ou adaptés.

Les contraintes de réhabilitation sont de plus en plus importantes pour les propriétaires des sites contaminés ; aussi bien pour la mise en place d'une activité industrielle, sa poursuite ou la vente du site.

Dans le cas où les propriétaires de sites sont inexistants ou insolvables, la réhabilitation du site est confiée à l'Etat et particulièrement à l'ADEME. Ces sites sont appelés sites orphelins. Les travaux de dépollution sont réalisés sous le contrôle de l'ADEME, un organisme directement dépendant de l'Etat Français.

1.7 Les stratégies de réhabilitation existantes de sites contaminés en solvants chlorés

Les différents types de traitements utilisés dans la dépollution de sites contaminés en solvants chlorés peuvent être divisés en trois catégories :

- les traitements thermiques,
- les traitements physico-chimiques,
- les traitements biologiques.

Les deux premières catégories de traitements seront exposées succinctement ; les traitements biologiques seront traités plus en détails. En effet, nous allons nous intéresser particulièrement à l'Atténuation Naturelle, une stratégie de réhabilitation où le mécanisme de dégradation majeur est d'origine biologique (Vogel et McCarty (1985), Maymo-Gatell *et al.* (1997), Cupples *et al.* (2003)). Un grand nombre de stratégies de réhabilitation de sites existent actuellement. Ces techniques sont en général basées sur des mécanismes physiques, chimiques ou biologiques. Le tableau 1.5 ci-après présente les méthodes de traitement de sites contaminés en solvants chlorés les plus communément employées.

1.7.1 Les techniques biologiques innovantes

Toutes les techniques de dépollution de sols relatées dans le tableau 1.5 ci-après sont fortement dépendantes de la nature géochimique du site à traiter. Il reste que certaines méthodes telles que la vitrification ou d'autres techniques de pointe sont très efficaces mais demandent un investissement financier important.

C'est ainsi que depuis quelques années, les techniques dites "biologiques" suscitent un intérêt croissant. Ces stratégies impliquent l'utilisation d'organismes vivants pour réaliser le processus de dépollution et sont classées selon les trois catégories suivantes :

- *in situ* : sol traité directement sur le site,

Nature	Technique	Avantages	Inconvénients	Efficacité
Physique	Barrières perméables	Rendements (93-98%)	Coût élevé	+++
	Désorption thermique			+++
	Extraction de vapeur du sol	-	Coût important Inefficace en zone saturée	+++
	Flushing	-	Inefficaces avec des sols hétérogènes et peu perméables	+++
	Lavage des terres	-	Sols complexes difficiles à traiter	+
	Pompage et traitement	-	Récupération incomplète des polluants	+
	Stockage de déchets dangereux	-	Coût élevé dû à l'excavation	+
	Ventilation forcée	Applicable dans des zones contaminées bien localisées	Rendement faible	+
	Vitrification <i>in situ</i>	Adapté pour de pollutions mixtes	Coûteux en énergie	++
Oxydation chimique	KMnO ₄	Oxydation de la plupart des composés organiques	Limité dans des zones peu perméables	++
	Ozone	Production aisée sur site	T _{1/2} faible dans l'eau, coût important	++
	Radicaux OH·	Faible durée de vie	Formation de sous-produits réduisant la perméabilité du sous-sol	++
	Réactif de Fenton	Formation de radicaux OH· Intéressant dans des sols riches en fer	Formation d'O ₂ → Colmatage	++
Réduction chimique	Fer de valence 0	Taux de dégradation importants	Coût élevé, corrosion du fer avec le temps	++
	Hydrohalogénéation au Pd	T _{1/2} de quelques minutes	Désactivation probable en présence de carbonates	++
	Transformation électrolytique			++

TABLE 1.5 – Synthèse des différentes techniques de dépollution de sites contaminés en solvants chlorés (Source : Brusseau *et al.* (2001), Friis (2006))

- sur site : sol excavé et directement traité sur le site,
- hors site : le sol est excavé et traité dans un centre spécifique de dépollution.

En terme de technologies biologiques innovantes, deux ensembles de traitements peuvent être regroupés : les techniques de bioremédiation et de phytoremédiation. Seules, les technologies associées à la bioremédiation sont développées dans le tableau 1.6 .

	Technique	Principe
<i>in situ</i>	Biodégradation	Utilisation de la capacité de certains micro-organismes à transformer le polluant en substrat (source de carbone, d'énergie)
	Bioremédiation (micro-organisme)	Processus naturel dans les eaux souterraines sans intervention humaine réduisant la masse, la toxicité, la mobilité, le volume ou la concentration de polluants dans ces milieux
<i>in situ et hors site</i>	Bioaugmentation	Introduction dans le sol de micro-organismes exogènes adaptés aux polluants à traiter
	Biostimulation	Réensemencement de populations prélevées sur le site, dont la croissance a été stimulée en laboratoire et en bioréacteurs installés sur site

TABLE 1.6 – Techniques biologiques de dépollution innovantes applicables sur des sites contaminés en solvants chlorés (Source : ADEME (2006))

Parmi toutes les techniques biologiques de dépollution, l'Atténuation Naturelle semble être une stratégie de dépollution intéressante dans la réhabilitation de sites contaminés en solvants chlorés. Nous allons définir ce processus dans le paragraphe suivant.

1.7.2 L'Atténuation Naturelle

Définition

L'Atténuation Naturelle a été définie pour la première fois, d'après l'US-EPA (1997)), comme un processus se produisant naturellement dans les sols et les eaux souterraines, sans intervention de l'homme, favorisant la réduction de la masse, la toxicité, la mobilité, le volume ou la concentration des polluants dans les nappes.

Un grand nombre de processus physiques, chimiques et biologiques sont impliqués dans l'Atténuation Naturelle, dont, entre autres, la dispersion, la dilution, la volatilisation, l'adsorption, les mécanismes de stabilisation ou de destruction des polluants (dégradation biotique ou abiotique).

L'utilisation de l'Atténuation Naturelle est regroupée selon trois axes :

- l'Atténuation Naturelle (AN) : ensemble de processus naturels,
- l'Atténuation Naturelle Contrôlée (ANC) ou Sous Surveillance : processus naturel utilisé comme stratégie de dépollution où les conditions biogéochimiques sont contrôlées ; les évolutions temporelles et spatiales de la technique sont suivies régulièrement,
- l'Atténuation Naturelle Dynamisée (AND) : la biodégradation du polluant est stimulée par l'injection de bactéries ou de nutriments.

Seuls trois pays reconnaissent l'Atténuation Naturelle Sous Surveillance comme stratégie de dépollution : l'Allemagne, les Pays-Bas et le Royaume-Uni. Les autres pays semblent opposés à l'emploi de l'Atténuation Naturelle à des fins de dépollution.

Avantages

Plusieurs avantages non négligeables rendent cette stratégie intéressante dans le contexte de remédiation de sites contaminés en solvants chlorés. Le coût de l'Atténuation Naturelle est relativement réduit par rapport à d'autres techniques nécessitant l'excavation des sols et leur transport.

Du point de vue sanitaire et environnemental, ce processus limite le contact des travailleurs avec les polluants. De plus, la génération de déchets est relativement limitée dans le cas où l'Atténuation Naturelle est complète, c'est-à-dire où tous les polluants sont dégradés en sous-produits non toxiques.

Inconvénients

C'est un processus qui est naturellement très lent, comme la plupart des processus microbiens ayant lieu dans le sous-sol (US-EPA (1999)). Ainsi, la nécessité d'un suivi à très long terme du site étudié peut s'avérer être une opération fastidieuse.

Les processus biologiques de l'Atténuation Naturelle sont régis par un très grand nombre de paramètres physico-chimiques et également par la présence d'autres polluants qui sont susceptibles d'inhiber la dégradation des solvants chlorés. Il est difficile de déterminer si une dégradation complète à long terme est possible ou non.

Lorsque l'Atténuation Naturelle est employée comme technique de dépollution, dans la majorité des cas, la biodégradation se révèle très lente et la migration des polluants est fréquemment observée sous forme d'un panache. Dans le cas où des zones sensibles sont proches du site, il est fréquent d'appliquer une autre technique en combinaison avec l'Atténuation Naturelle.

L'application de l'Atténuation Naturelle selon les pays

L'Atténuation Naturelle n'est pas forcément reconnue dans tous les pays comme une technique de dépollution (Nowak *et al.* (2003)). En effet, dans le cas de l'AND, cela peut induire l'injection de micro-organismes dans le sous-sol. Ces ajouts demandent des précautions particulières afin de pallier à une éventuelle diffusion de ces micro-organismes dans des zones proches du site. Ce genre de technique est bien moins toléré par la population en raison de risques potentiels de transfert des bactéries vers d'autres environnements.

C'est ainsi qu'en France, le concept d'Atténuation Naturelle n'a pas de définition clairement établie. En revanche, un programme national de recherche baptisé MACAOH a permis de mettre en place un certain nombre de guides et de recommandations au sujet de l'Atténuation Naturelle. Un autre programme en cours de réalisation intitulé ATTENA vise à étudier le processus d'Atténuation Naturelle sur trois cas réels : une contamination par des hydrocarbures pétroliers, par des solvants chlorés et par des hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). Le paragraphe suivant décrira plus précisément la position française à propos de l'AN.

Le cas français

Comme il a été précisé précédemment, deux programmes de recherche portant sur l'Atténuation Naturelle ont été entrepris en France.

Le programme MACAOH (Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des Organohalogénés) portait sur quatre axes principaux :

- une revue bibliographique portant sur le devenir et le comportement des composés organiques halogénés dans les aquifères (Côme *et al.* (2007)),
- la caractérisation de zones source de pollution dans un aquifère,
- l'Atténuation Naturelle et la mise en évidence des mécanismes impliqués dans l'AN,
- la modélisation du devenir de composés organiques halogénés à travers une description des outils analytiques et numériques existants.

Plusieurs échelles d'observation ont été employées, dont notamment des colonnes de sol, un site expérimental ainsi que deux sites réels. Trois guides méthodologiques précisent les thèmes de la localisation/caractérisation des zones source, de l'atténuation naturelle et de la modélisation.

Le programme ATTENA, en cours de réalisation, est fortement lié au programme précédent. Ce projet vise à l'application du protocole MACAOH sur trois cas de contamination : les hydrocarbures pétroliers, les solvants chlorés et les HAP.

Nous allons, dans la suite de cette partie, décrire les différents protocoles employés par quelques pays fortement impliqués dans la bioremédiation de sites pollués : l'Allemagne, le Royaume-Uni, les Pays-Bas, le Danemark et les Etats-Unis.

La situation allemande

Actuellement, il n'existe pas de documents officiels sur l'Atténuation Naturelle en Allemagne. Cependant, plusieurs groupes de travail ont été mis en place afin d'effectuer des recherches sur le sujet.

Le projet INCORE (INtegrated CONcept for groundwater REmediation), initié par l'agence environnementale du Baden-Württemberg associé à l'université de Tübingen et au BRGM, portait sur une nouvelle approche d'évaluation des sols pollués et de la réhabilitation de zones industrielles urbaines (Nowak *et al.* (2003)).

Le programme est constitué de 3 parties :

- évaluer la pollution des eaux souterraines afin d'estimer les teneurs en polluants et la masse de l'écoulement à l'échelle du site,
- délimiter les zones sources de pollution par bathymétrie, des analyses en laboratoire et sur site ou par des techniques d'empreintes de polluants,
- développer des stratégies de traitement.

L'objectif final était de trouver la technologie la plus efficace pour les zones les plus polluées ou de combiner plusieurs traitements dans un contexte hydrogéologique et une pollution donnée.

Un autre programme, KORA (Retention and Degradation Processes Reducing Contaminants in Groundwater and Soil) a pour objectif de rechercher les processus de dégradation et de rétention intrinsèques sur des sites contaminés, qui sont supposés favoriser la réduction des contaminants dans les sols et les eaux souterraines (KORA (2009)). KORA permettra de développer un certain nombre d'outils légaux et techniques pour l'évaluation et l'utilisation de ces processus dans les évaluations de risques et la rémediation des sites contaminés. Les résultats de ce programme seront ensuite présentés sous forme de guides méthodologiques qui favoriseront la mise en application des processus d'Atténuation Naturelle.

La situation néerlandaise

Aux Pays-Bas, il existe une distinction entre une pollution immobile (les sols) et une pollution mobile (pollution des nappes phréatiques ou issue du lessivage des sols) (Nowak *et al.* (2003)). Pour les pollutions immobiles, l'approche adoptée est "la convenance pour l'usage".

La loi néerlandaise est différente pour les pollutions mobiles ; les actions préférentielles sont résumées selon les points suivants :

- enlèvement des polluants : si cela est impossible à un coût raisonnable, une étape 2 est mise en place,
- le temps de bioremédiation doit être atteint dans les trente ans.

Si cela n'est pas envisageable, des contrôles du confinement et un suivi de la contamination sont effectués. Une extension de la pollution peut être acceptée dans le cas d'aquifères à faible risque et si d'autres solutions se révèlent être plus coûteuses.

Une situation "stable" requiert les conditions suivantes :

- aucune propagation plus importante de la pollution,
- risque nul pour l'environnement et la santé humaine,
- aucun impact sur l'activité future du site.

Aucun protocole n'existe actuellement pour l'emploi de l'Atténuation Naturelle dans la gestion des sites pollués. Le point de vue néerlandais, repris par le réseau européen NICOLE, considère à chaque étape du traitement la prise en compte de l'Atténuation Naturelle comme option possible de remédiation.

La situation danoise

L'évaluation des risques au Danemark est basée sur les comparaisons des concentrations en polluants avec des valeurs de référence sur la qualité des sols, des eaux souterraines ou de l'air. En cas de dépassement de ces limites de référence, le site est alors considéré comme présentant un risque pour les humains et l'environnement ; le site est alors dit contaminé. Cela implique des investigations complémentaires pour mieux évaluer le risque initial et effectuer des traitements. L'Atténuation Naturelle est considérée comme une stratégie de dépollution uniquement pour le milieu "eau" et est également incluse dans l'évaluation des risques (Nowak *et al.* (2003)).

L'évaluation des risques comprend 3 étapes :

- élaboration d'un modèle de mélange à proximité de la source,
- second modèle de mélange prenant en compte l'épaisseur de la zone mélangée en fonction de la dispersion et de l'écoulement,
- le modèle utilisé pour la dernière étape considère la réduction de la concentration en polluants suite aux phénomènes de sorption, de dispersion et de dégradation dans la zone saturée.

Dans le cas où les critères de qualité des eaux souterraines ne peuvent être atteints même en considérant l'Atténuation Naturelle, la pollution représente un risque réel et d'autres investigations complémentaires doivent être menées pour une nouvelle évaluation des risques. Si ces critères de qualité sont obtenus, un

suivi des eaux souterraines sera réalisé afin de démontrer l'activité de dégradation dans des conditions redox adaptées.

La situation anglaise

L'Atténuation Naturelle est une démarche prise en compte en Angleterre et au Pays de Galles sur la base des principes d'évaluation et de contrôle des risques. En juin 2000, un guide a été publié par l'English and Welsh Environment Agency sur l'évaluation et la surveillance de l'Atténuation Naturelle de polluants dans les eaux souterraines (Carey *et al.* (2000)). En particulier, l'Atténuation Naturelle est considérée comme "l'ensemble des processus naturels" alors que l'Atténuation Naturelle Contrôlée est définie en tant que technique de dépollution.

Selon ce guide, la reconnaissance de l'Atténuation Naturelle Contrôlée nécessite :

- un recueil de données de 2 à 3 ans ; la preuve que les cibles, comme les eaux souterraines, ne courent aucun risque est également nécessaire,
- l'Atténuation Naturelle doit être efficace pour protéger les cibles pendant toute la durée du contrôle,
- les objectifs de décontamination ne doivent pas dépasser 30 ans.

Le projet SIREN (Site for Innovative Research into monitored Natural attenuation) est un programme de recherche anglais sur l'Atténuation Naturelle Contrôlée. Il a pour objectif de promouvoir le développement et la compréhension de l'Atténuation Naturelle Contrôlée au Royaume-Uni. La vitesse de dégradation et le devenir de la contamination ont été étudiés sur un site susceptible d'accueillir potentiellement l'Atténuation Naturelle Contrôlée.

La situation américaine

De nombreux protocoles existent aux Etats-Unis, leur nombre est en constante augmentation. En revanche, aucun guide méthodologique commun de gestion de sites est disponible.

Globalement, les Etats-Unis ont adopté une démarche commune et s'appuient sur trois étapes principales :

- le développement de modèles hydrogéologiques et biogéochimiques,
- l'interprétation des mesures effectuées sur le site pour la quantification des processus naturels de biodégradation,
- la mise en place de suivis à long terme afin de vérifier les résultats attendus.

Seuls les protocoles de l'US-EPA (United States Environmental Protection Agency) sont reconnus (US-EPA (1999), US-EPA (1998), US-EPA (1997)).

Conclusions sur tous les protocoles

La démonstration de l'Atténuation Naturelle repose sur des preuves, en particulier la mise en évidence de mécanismes de dégradation et l'utilisation de la modélisation pour la prédiction du devenir de la contamination.

Les protocoles américains sont spécifiques à différents types de pollution alors que les protocoles du Royaume-Uni sont applicables sur une large gamme de substances.

Les deux points qui sont à retenir seraient :

- l'Atténuation Naturelle et l'Atténuation Naturelle Contrôlée sont bien distinguées, la première désignant l'ensemble des processus naturels et la deuxième comme technique de dépollution,
- les objectifs de remédiation doivent être atteints dans un délai de 30 ans, cette durée ne devant pas être excessivement longue par rapport aux autres techniques classiques de dépollution.

Selon ces protocoles, la modélisation semble être le seul outil disponible pour prédire le devenir de la pollution à plus ou moins long terme ; par ailleurs, les résultats des simulations déterminent fortement les choix retenus par les gestionnaires de sites.

Chapitre 2

Les processus abiotiques de l'Atténuation Naturelle

Sommaire

2.1	L'advection	48
2.2	La dispersion hydrodynamique	49
2.3	La sorption	52
2.4	La dilution	56
2.5	La volatilisation	57
2.6	Les mécanismes de la dissolution	58
2.7	L'hydrolyse et la déshydrohalogénéation	59

L'Atténuation Naturelle est régie par un grand nombre de processus physiques, chimiques et biologiques. Parmi tous les mécanismes impliqués dans l'Atténuation Naturelle, nous allons distinguer deux grands types de mécanismes :

- les mécanismes abiotiques,*
- les mécanismes biotiques.*

Les mécanismes abiotiques regroupent des mécanismes non destructifs et destructifs (oxydation ou réduction chimique). Certains processus abiotiques tels que l'advection ou la dispersion ne modifient pas la masse de pollution alors que d'autres mécanismes non destructifs tels que la sorption ou la volatilisation et des phénomènes de transfert diphasique favorisent la réduction de la masse de pollution.

Les processus biotiques nécessitent l'intervention d'organismes vivants, qui directement ou indirectement peuvent être responsables de la diminution de la masse de pollution. Les mécanismes biotiques sont essentiellement caractérisés par des phénomènes de biodégradation anaérobie ou aérobie ainsi que de dégradation par voie chimique.

Dans le chapitre 2, les mécanismes abiotiques seront abordés, ils sont considérés comme ayant un effet moins prononcé par rapport aux mécanismes destructifs et particulièrement par rapport à la biodégradation.

2.1 L'advection

L'advection est le processus majeur conduisant à la migration de composés dissous. Ce mécanisme a lieu selon un gradient vertical dans les sols lors d'une infiltration d'eau et horizontalement dans le cas d'un aquifère.

La connaissance de l'écoulement des eaux souterraines est nécessaire pour la modélisation du transport de contaminants par le phénomène d'advection. La vitesse des eaux souterraines par transport advectif est définie à partir de l'équation (2.1) :

$$\nu_x = -\frac{K}{n_e} \frac{dH}{dx} \quad (2.1)$$

où ν_x est la vitesse des eaux souterraines [$L.T^{-1}$], K la conductivité hydraulique [$L.T^{-1}$], n_e la porosité efficace et $\frac{dH}{dx}$ le gradient hydraulique.

2.2 La dispersion hydrodynamique

La dispersion hydrodynamique est un processus de transport de contaminants dû aux effets combinés de la diffusion moléculaire et de la dispersion mécanique. Un panache de composés dissous s'écoule ainsi selon la direction principale de l'écoulement des eaux souterraines. La diffusion moléculaire et la dispersion cinématique sont détaillées ci-dessous.

2.2.1 La diffusion moléculaire

La diffusion moléculaire est un phénomène physique dont l'origine est le déplacement aléatoire et naturel des molécules. Ainsi, la présence de gradients de concentration entraîne la migration de solutés à partir de zones très concentrées vers des zones moins concentrées. Dans le cas d'un panache stable de contaminants, à l'équilibre et soumis à un flux diffusif à une dimension, la loi de Fick peut être appliquée selon l'équation (2.2) :

$$F = -D \frac{dC}{dx} \quad (2.2)$$

où F est le flux de masse de solutés par unité de temps [$M.L^{-2}.T^{-1}$], D est la diffusion moléculaire [$L^2.T^{-1}$], C est la concentration en solutés [$M.L^{-3}$] et $\frac{dC}{dx}$ est le gradient de concentration [$M.L^{-3}.L^{-1}$].

2.2.2 La dispersion mécanique

La dispersion mécanique est un phénomène de mélange dû aux variations locales de vitesse d'écoulement des eaux souterraines. Elle peut être visualisée sur plusieurs échelles d'observation :

- l'échelle intergranulaire ou microscopique où le polluant est soumis à une vitesse d'écoulement dans les réseaux de pores,
- l'échelle intermédiaire de l'aquifère avec des hétérogénéités de perméabilité possibles,
- l'échelle réelle avec différentes lithologies ou structures particulières.

A l'échelle microscopique, trois mécanismes sont impliqués dans la dispersion mécanique.

Le premier processus est dû à des variations des vitesses d'écoulement à travers des pores de tailles différentes. Le second processus est la tortuosité ou longueur du chemin d'écoulement où une partie de la masse des eaux souterraines se déplace par des chemins moins tortueux et donc plus courts, l'autre partie par des chemins plus tortueux. Enfin, le dernier processus est la friction variable dans un pore individuel. Les eaux souterraines s'écoulant près du centre d'un pore sont moins soumises à la friction que les eaux souterraines s'écoulant à côté d'un grain minéral, et se déplacent ainsi plus rapidement.

En conclusion, les variations de la vitesse d'écoulement des eaux souterraines sont responsables de la dispersion du contaminant. Cela entraîne l'extension et le mélange du panache avec des eaux souterraines non contaminées.

Un volume donné de solutés devient graduellement plus dispersé car les diverses portions de la masse sont transportées à des vitesses différentes. Les causes de ces variations sont les hétérogénéités du milieu poreux à l'échelle microscopique (pore), macroscopique (puits à puits) et mégascopique (système régional de l'aquifère).

La dispersion mécanique, selon la direction x , est exprimée selon un coefficient mathématique D'_x , le produit de la vitesse advective des eaux souterraines et de la dispersivité. L'expression de la dispersivité longitudinale pour des écoulements unidirectionnels est donnée par l'équation (2.3).

$$D'_x = \alpha_x \nu_x \quad (2.3)$$

où D'_x est le coefficient de dispersion longitudinale [$L^2.T^{-1}$], α_x est la dispersivité selon la direction x [L] et ν_x est la vitesse des eaux souterraines selon l'axe x [$L.T^{-1}$].

Les coefficients de dispersion dans les directions transversales à celles de l'écoulement des eaux souterraines sont exprimés selon les équations (2.4) et (2.5) :

$$D'_y = \alpha_y \nu_x \quad (2.4)$$

dans le cas de la dispersion mécanique transversale

et

$$D'_z = \alpha_z \nu_x \quad (2.5)$$

dans le cas de la dispersion mécanique verticale

La dispersivité longitudinale α_x est 10 à 20 fois plus élevée que la dispersivité transversale, qui est elle-même plus importante que la dispersivité verticale d'un facteur 2 ou plus (Wiedemeier *et al.* (1999)).

L'emploi du nombre de Peclet dans le cas d'aquifères granulaires est très utile pour connaître la prédominance de la dispersion mécanique ou de la diffusion moléculaire et ainsi qualifier plus précisément le transport dans un milieu poreux considéré.

Le nombre de Péclet P_e est caractérisé par l'équation (2.6) :

$$P_e = \frac{\nu_x d_0}{D} \quad (2.6)$$

où ν_x est la vitesse d'écoulement des eaux souterraines [$L.T^{-1}$], d_0 est le diamètre moyen des grains [L] et D le coefficient de diffusion moléculaire [$L^2.T^{-1}$].

Une étude récente menée par Olsson et Grathwohl (2007) a mis en évidence que la dispersion hydrodynamique est toujours influencée par la diffusion moléculaire. Ainsi, ils ont estimé que :

- si $P_e < 10$, la diffusion moléculaire contribue grandement à la dispersion transversale,
- si $10 < P_e < 70$, la dispersion transversale augmente linéairement avec la vitesse d'écoulement,
- si $P_e > 70$, la dispersion transversale augmente avec un taux plus faible.

2.2.2.1 Effet de la dispersivité sur la biodégradation

La dispersion transversale semble être un mécanisme significatif de transfert de masse responsable du mélange d'accepteurs et de donneurs d'électrons (Olsson et Grathwohl (2007)). De plus, l'estimation de la longueur des panaches nécessite la connaissance de la dispersivité transversale (Maier et Grathwohl (2006)).

Des expériences de modélisation menées par Bauer *et al.* (2009) ont montré que la biodégradation était contrôlée par le mélange transversal et donc localisée aux franges des panaches, aussi bien en milieu anaérobie qu'aérobie.

2.2.2.2 Estimation de la dispersivité

Détermination de la dispersivité longitudinale et transversale par des concepts théoriques

La méthode la plus simple pour estimer les dispersivités longitudinales et transversales est une règle basée sur le fait que la dispersivité longitudinale est fonction de l'échelle considérée ou de la distance effectuée par un contaminant à partir d'une source. Cela peut être illustré par la figure 2.1 ci-après.

La pente de la droite tracée sur la figure 2.1 est de 0,1, mettant en évidence que l'équation (2.7) peut s'appliquer :

$$\alpha_x = 0,1L \quad (2.7)$$

où L est la distance traversée par un contaminant à partir de la source [L].

D'autres méthodes comme celles de Neumann (1990) sont également employées pour la détermination de la dispersivité longitudinale, par l'intermédiaire des deux équations (2.8) et (2.9).

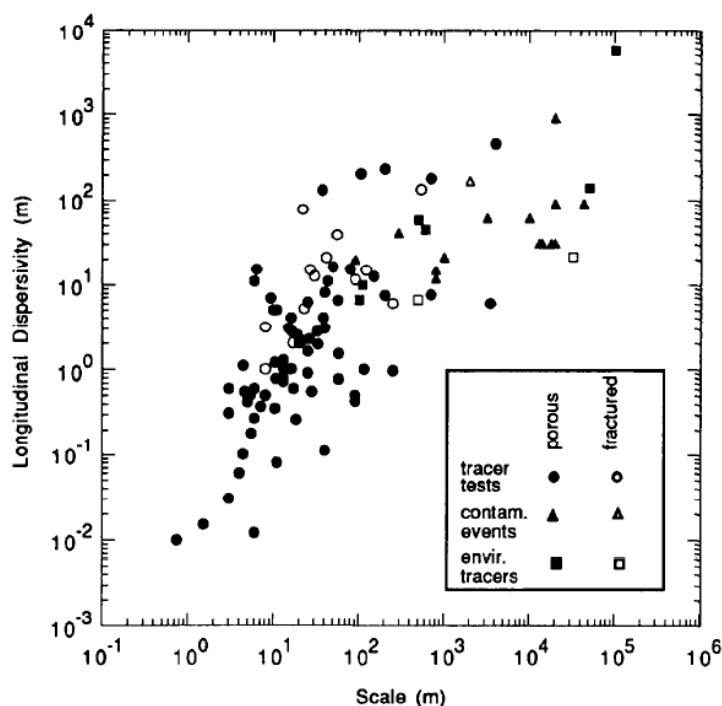


FIGURE 2.1 – Dispersivité longitudinale en fonction de l'échelle d'observation (Gelhar *et al.* (1992))

$$\alpha_x = 0,075L^{1,46} \quad (2.8)$$

pour $L \leq 100$ m

$$\alpha_x = 0,32L^{0,83} \quad (2.9)$$

pour $L > 100$ m

Cette méthode permet des estimations plus précises de la dispersivité longitudinale que celle de Gelhar *et al.* (1992).

2.3 La sorption

La sorption est un ensemble de réactions réversibles ou irréversibles par lesquelles les polluants dissous se fixent sur la matrice solide de l'aquifère. Cela entraîne un retard des contaminants caractérisé par le fait que ceux-ci s'écoulent à une vitesse plus faible que la vitesse d'écoulement des eaux souterraines.

A une concentration donnée en polluant, un équilibre est créé entre la phase solide et la phase liquide. En revanche, les affinités des contaminants connus pour la matrice solide de l'aquifère ne sont pas suffisantes

pour les piéger complètement et les isoler des eaux souterraines. Ainsi, la sorption est essentiellement caractérisée par le retard de migration des polluants.

La sorption de polluants dissous est due à des phénomènes complexes impliquant entre autres des forces de Van der Waals, de Coulomb, des liaisons hydrogène, des échanges de ligands et des interactions hydrophobes. Les différentes énergies mises en jeu dans ces liaisons sont plus ou moins fortes et peuvent entraîner des interactions irréversibles.

Les hydrocarbures aliphatiques chlorés comme les chloroéthènes sont des composés non polaires et peuvent se fixer à la surface des sols par des liaisons hydrophobes. Lorsque les groupements de surface de la matrice solide de l'aquifère sont moins polaires que l'eau, ce qui est souvent le cas, les chloroéthènes ont une tendance à se fractionner et se sorber sur la matrice solide de l'aquifère.

Les deux constituants de la matrice solide de l'aquifère étant principalement responsables de la sorption sont la matière organique et les minéraux argileux. Il est même admis que la fraction organique semble être le facteur majeur contrôlant la sorption des contaminants organiques comme les éthènes chlorés.

2.3.1 Modèles employés pour caractériser la sorption

La sorption peut être estimée par des expériences en réacteurs fermés où des solutions de polluants dissous dans l'eau sont mis en contact avec la matrice solide de l'aquifère. Puis, les réacteurs sont fermés sans espace de tête afin d'éviter la volatilisation de polluants organiques volatiles. Les réacteurs sont ensuite laissés jusqu'à ce que l'équilibre entre les différentes phases soit atteint. Enfin, la quantité de polluants organiques est mesurée en fonction du temps.

En général, lors des expériences de sorption, les résultats sont présentés sous forme d'évolution de la concentration en substances sorbées ($\mu\text{g.L}^{-1}$) en fonction de la concentration restante en solution ($\mu\text{g.L}^{-1}$). Les expérimentations effectuées à température constante ont montré trois comportements différents, qui sont fonction du mécanisme de sorption. Ces trois types de comportements peuvent être représentés par les isothermes d'adsorption dits de Langmuir, de Freunlich et l'isotherme linéaire (cas particulier de l'isotherme de Freunlich).

2.3.1.1 Le modèle de Langmuir

C'est un modèle qui est employé dans le transport de solutés où les teneurs sorbées augmentent linéairement avec les concentrations en soluté ; elle atteignent une valeur constante lorsque les concentrations en soluté sont élevées. Cette valeur constante est la conséquence du nombre limité de sites de fixation des

polluants sur la surface de la matrice solide de l'aquifère.

La relation de Langmuir est définie, pour un soluté, par l'équation (2.10) :

$$C_a = \frac{KC_lb}{1 + KC_l} \quad (2.10)$$

où C_a est la concentration en soluté sorbé (masse de contaminants/masse de sol), K est la constante d'équilibre de la réaction de sorption ($\mu\text{g.g}^{-1}$), C_l est la concentration en soluté dissous ($\mu\text{g.mL}^{-1}$) et b est le nombre de sites de sorption (quantité maximale de soluté sorbé).

C'est un modèle couramment utilisé pour des mécanismes très spécifiques de sorption, particulièrement lorsque les sites de sorption sont peu abondants.

2.3.1.2 Le modèle de Freunlich

Ce modèle est employé lorsque le nombre total de sites de sorption est plus important en terme relatif par rapport à la quantité totale de polluants.

L'expression de l'isotherme de Freunlich est définie selon l'équation (2.11).

$$C_a = K_d C_l^{1/n} \quad (2.11)$$

où C_a est la concentration en contaminants ($\mu\text{g.g}^{-1}$), K_d est le coefficient de distribution (mL par g de solide), C_l est la concentration dissoute ($\mu\text{g.mL}^{-1}$) et n est le coefficient spécifique chimique (adimensionnel).

2.3.1.3 L'isotherme de sorption linéaire

C'est un modèle spécial de l'isotherme de Freunlich valable lorsque le coefficient spécifique chimique n est égal à 1. Ce modèle est valide pour des contaminants dissous dont les concentrations sont faibles (inférieures à $100 \mu\text{g.L}^{-1}$). L'expression de l'isotherme de sorption linéaire est l'équation (2.12) :

$$C_a = K_d C_l \quad (2.12)$$

où K_d est le coefficient de distribution (mL par g de solide), C_a est la concentration sorbée ($\mu\text{g/g}$) et C_l est la concentration en polluants dissous ($\mu\text{g.mL}^{-1}$).

La pente de l'isotherme linéaire est le coefficient de distribution K_d . L'isotherme linéaire est le plus employé pour modéliser la sorption.

2.3.2 Le facteur de retard

Lorsque la vitesse d'écoulement d'un polluant dissous est plus faible que celle des eaux souterraines, le polluant est considéré comme "retardé". Le facteur de retard est employé pour estimer la vitesse du polluant retardé. La différence entre la vitesse d'écoulement des eaux souterraines et celle du polluant est due à la sorption. Cela peut être décrit par le facteur de retard R , défini par l'équation (2.13) :

$$R = \frac{\nu_x}{\nu_c} \quad (2.13)$$

où R est le facteur de retard, ν_x est la vitesse d'écoulement des eaux souterraines et ν_c est la vitesse d'écoulement du contaminant.

Lorsque les vitesses d'écoulement des eaux souterraines et du contaminant sont égales, le facteur de retard est égal à 1. Il peut être supposé que la sorption est décrite de manière adéquate par le coefficient de distribution, cela est valable lorsque la fraction de carbone organique est supérieure à 0,001 ; le facteur de retard d'un contaminant dissous en supposant la sorption comme linéaire peut être calculé à partir de l'équation (2.14).

$$R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{n} \quad (2.14)$$

où R est le facteur de retard, ρ_b est la masse volumique apparente de l'aquifère ($[M.L^{-3}]$), K_d est le coefficient de distribution ($[L^3.M^{-1}]$) et n est la porosité.

La densité massique de la matrice solide de l'aquifère est estimée selon le ratio de la masse du sol sur son volume. L'équation (2.15) permet de calculer cette densité massique.

$$\rho_b = (1 - n)\rho_s \quad (2.15)$$

où n est la porosité totale et ρ_s est la masse volumique de la matrice solide de l'aquifère.

2.3.3 Estimation du coefficient de distribution K_d

Le coefficient de distribution K_d est défini comme le ratio entre la concentration en contaminants sorbés et la concentration en contaminants dissous selon l'équation (2.12).

Plus le coefficient de distribution est important, plus le potentiel de sorption sur la matrice solide de l'aquifère est important.

K_d est contrôlé par le caractère hydrophobe du contaminant et la surface totale de la matrice solide de l'aquifère disponible pour la sorption. Le coefficient de distribution peut être également exprimé en fonction de la fraction de carbone organique, selon l'équation (2.16) :

$$K_d = K_{oc}f_{oc} \quad (2.16)$$

où K_{oc} est le coefficient de sorption du sol normée par rapport à la quantité de matière organique [$L^3.M^{-1}$] et f_{oc} est la fraction du carbone organique total [$M.M^{-1}$].

2.3.4 Détermination du facteur de retard et de K_d par des expérimentations de laboratoire

Le coefficient de distribution peut être quantifié au laboratoire en utilisant des tests en colonne ou en réacteurs fermés. Les expérimentations en réacteurs fermés nécessitent l'ajout de matrice solide de l'aquifère avec différentes concentrations en polluants. Puis, les réacteurs sont bouchés et mélangés jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Le suivi de la concentration résiduelle en phase liquide est effectué, puis des bilans de masse.

Les expériences en colonne sont plus difficiles à réaliser mais fournissent des conditions plus proches des conditions réelles de terrain. Ainsi, des quantités connues de polluants et de traceurs alimentent la colonne. Les teneurs en polluants et en traceurs sont suivies en fonction du temps par des techniques adaptées.

A partir de la courbe représentant l'évolution de la concentration en polluants en fonction du temps, le temps nécessaire $t_{50\%}$, pour que la concentration en effluents en sortie de la colonne atteigne 50% de la valeur de la concentration initiale, est déterminé graphiquement. Ce $t_{50\%}$ est employé pour le calcul de la vitesse de chaque contaminant, au centre du panache.

2.4 La dilution

La dilution est un processus défini comme une entrée d'eau non contaminée s'infiltrant par voie naturelle. Deux sources d'eau peuvent être responsables de la recharge :

- les précipitations,
- les eaux de surface (lacs, rivières).

Le phénomène de recharge favorise le contact de l'eau avec le sol et ainsi la dissolution d'accepteurs d'électrons et de matière organique. L'entrée d'eau peut également entraîner la dilution du panache de

contaminants dissous. Cette entrée d'accepteurs d'électrons peut avoir des effets négatifs sur la réussite de la déchloration réductrice directe anaérobie et ainsi modifier le comportement géochimique du sous-sol. Cela pourrait induire la présence de réactions parasites comme la reprécipitation d'hydroxydes de Fe(III) en raison d'un apport trop important en oxygène par exemple.

L'estimation des effets de la dilution est difficile. Cela peut être réalisé dans le cas d'une échelle à deux dimensions, où le taux de recharge de l'aquifère est connu ; l'équation (2.17) permet d'estimer la concentration en contaminants C à une distance x de la source notée C₀.

$$C = C_0 \cdot \exp \frac{Wx}{(Ki)^2 z} \quad (2.17)$$

où W est le taux de recharge [L.T⁻¹], x est la distance parcourue [L], K est la conductivité hydraulique, i est le gradient hydraulique [L.L⁻¹] et z est l'épaisseur de l'aquifère [L].

C'est un processus relativement peu utilisé dans des modèles analytiques. Dans des situations de devenir et de transport de polluants telles que la migration d'un panache, des taux de recharge importants sont possibles. Le phénomène de recharge peut également être observé qualitativement avec par exemple des augmentations significatives des teneurs en accepteurs d'électrons.

2.5 La volatilisation

La volatilisation est définie comme le fractionnement d'un contaminant de la phase eau vers la phase air. Cela peut être considéré comme un processus physique capable de diminuer les concentrations en polluants lors de l'écoulement d'un panache.

La loi de Henry décrit le processus de volatilisation à travers l'équation (2.18) :

$$C_{air} = HC_{aq} \quad (2.18)$$

où C_{air} est la pression partielle du polluant dans l'air [M.L⁻¹.T⁻²], C_{aq} est la concentration du polluant dans la phase eau [mol.L⁻³], H est la constante de Henry [M.L².T⁻².mol⁻¹].

Il est à noter que la constante de Henry (air/eau) peut être exprimée avec plusieurs unités différentes.

Dans un cadre plus pratique, c'est uniquement la portion du panache de contaminants qui est au toit de la nappe phréatique qui peut être soumise à la volatilisation.

2.6 Les mécanismes de la dissolution

La dissolution des NAPL's est un mécanisme de transport important, ayant un impact sur les concentrations en NAPL's dissous et sur la durée de vie de la zone source. De plus, cela peut influencer également les cinétiques de biodégradation des chloroéthènes car il a été démontré que de fortes concentrations en chloroéthènes ont un effet inhibiteur significatif sur les cinétiques de transformation des chloroéthènes (cf chapitre (3.2)).

La dissolution d'un NAPL est essentiellement due à sa solubilité ; la vitesse d'écoulement des eaux souterraines, la distribution massique des NAPL dans le sous-sol, la zone de contact à l'interface NAPL-eau, la distribution des pores du milieu et les coefficients de diffusion des composés organiques impliqués sont d'autres facteurs importants (Alvarez et Illman (2006)).

La concentration en phase aqueuse à l'équilibre de chaque composé dans un mélange de NAPL's peut être approximée avec la loi de Raoult selon l'équation (2.19).

$$C_m = X_m C_{sat} \quad (2.19)$$

où C_m est la solubilité d'un composé m dans l'eau (mol.L^{-1}), X_m est la fraction molaire du composé m dans le mélange de NAPL's (adimensionnel) et C_{sat} est la solubilité du composé m dans sa forme pure (mol.L^{-1}).

Sous la forme la plus simple, le taux de transfert de masse N [M.T^{-1}] peut être exprimé mathématiquement selon l'équation (2.20).

$$N = K_c \Delta C A_S \quad (2.20)$$

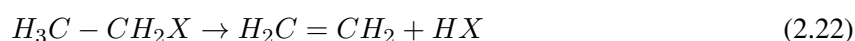
où K_c est le coefficient de transfert de masse [L.T^{-1}], ΔC est la différence de concentration entre la solubilité et la concentration en phase aqueuse dans les eaux souterraines [M.L^{-3}] et A_S est l'aire de contact interfacial [L^2] entre les deux phases.

Le mécanisme principal conduisant au transfert de masse à partir des NAPL's est le gradient de concentration qui se développe de l'autre côté de la couche limite. Un certain nombre de modèles ont été développés pour décrire les coefficients de transfert de masse lors de la dissolution de phases immiscibles. Les deux modèles les plus couramment utilisés pour illustrer les phénomènes de dissolution des NAPL's dans le sous-sol sont le modèle de film stagnant et le modèle de film pénétrant (Alvarez et Illman (2006)).

2.7 L'hydrolyse et la déshydrohalogénéation

2.7.1 L'hydrolyse

L'hydrolyse est une réaction de substitution où le contaminant réagit avec de l'eau ; le substituant halogéné est alors remplacé par un groupement hydroxyle. C'est un processus entraînant la formation d'alcools et d'alcènes selon les équations (2.21) et (2.22).



L'hydrolyse favorise la formation de composés organiques, qui ont une tendance plus importante à être dégradés par voie biologique.

Les solvants chlorés plus substitués sont plus résistants à l'hydrolyse par rapport aux solvants chlorés moins substitués comme les isomères du dichloroéthylène et le chlorure de vinyle (Jeffers *et al.* (1989)).

2.7.2 La déshydrohalogénéation

Deux réactions abiotiques de déchloration réductrice peuvent être rencontrées dans le sous-sol :

- l'hydrogénolyse,
- la dihaloélimination.

Ces réactions sont thermodynamiquement possibles en conditions réductrices : il est par ailleurs fréquent de ne pas observer ces réactions lorsque l'activité biologique est nulle, même si une telle activité est seulement indirectement responsable de ces réactions.

2.7.2.1 L'hydrogénolyse

L'hydrogénolyse est caractérisée par le remplacement d'un atome de chlore par un atome d'hydrogène.

2.7.2.2 La dihaloélimination

La dihaloélimination favorise l'élimination de deux atomes de chlore et la formation d'une double liaison carbone-carbone.

Globalement, l'hydrolyse et la déshydrohalogénéation sont des réactions thermodynamiquement possibles en conditions réductrices. En revanche, elles sont impossibles en l'absence d'une activité biologique, même si cette activité est indirectement responsable de ces réactions. Ces dernières ne sont pas considérées comme abiotiques. En effet, il est possible qu'une activité microbienne soit nécessaire pour rendre réducteur.

Chapitre 3

La biodégradation des chloroéthènes dans les eaux souterraines

Sommaire

3.1	Processus biotiques de dégradation des chloroéthènes	62
3.2	Les conditions biogéochimiques nécessaires à l'occurrence de la déchloration réductrice directe des chloroéthènes	64
3.3	Les donneurs d'électrons utilisables par les populations bactériennes déchloratrices	70
3.4	En résumé	76

3.1 Processus biotiques de dégradation des chloroéthènes

Parmi tous les mécanismes physiques, chimiques et biologiques régissant l'Atténuation Naturelle, ce sont les processus biotiques et particulièrement la déchloration réductrice qui apparaît être le processus majeur de dégradation des chloroéthènes dans les eaux souterraines (Aulenta *et al.* (2006)).

La dégradation par voie biologique des éthènes chlorés est possible selon deux modes :

- métabolique : les chloroéthènes se comportent comme des accepteurs d'électrons ou des donneurs d'électrons, ces ensembles de réactions nécessitent la croissance de bactéries spécifiques et la production d'énergie,
- cométabolique : les chloroéthènes sont dégradés par l'intermédiaire d'enzymes ou de cofacteurs issus de l'activité de bactéries non impliquées directement dans la biodégradation des chloroéthènes.

La figure 3.1 ci-dessous recense les différentes voies de biodégradation possibles pour les chloroéthènes.

Composé	Biodégradation aérobie		Biodégradation anaérobie	
	Directe ¹	Cométabolisme ^{1,2}	Directe ¹	Cométabolisme ²
PCE	Non	Non	Oui	Oui
TCE	Non	Oui	Oui	Oui
cDCE	Non	Oui	Oui	Oui
tDCE	Non	Oui	Oui	Oui
CV	Oui	Oui	Oui	Oui

TABLE 3.1 – Mécanismes de biodégradation aérobie et anaérobie des chloroéthènes(¹ : US-EPA (2000), ² : Semprini (1997))

Ces deux mécanismes, qui sont possibles par voie aérobie ou anaérobie, vont être décrits plus précisément dans les paragraphes suivants.

3.1.1 La dégradation aérobie directe

Ce mécanisme est basé sur la réaction entre le donneur d'électrons, le solvant chloré à dégrader et un accepteur d'électrons, l'oxygène dissous. Ces réactions n'ont pas été observées dans le cas des chloroéthènes très substitués tels que le PCE et le TCE.

C'est uniquement avec des chloroéthènes peu substitués comme les isomères du DCE ou le CV que la conversion aérobie des chloroéthènes est possible ; ces réactions ont été cependant relativement peu ob-

servées au laboratoire et sur le terrain (Wiedemeier *et al.* (1999)).

Les sous-produits de dégradation formés au cours de ce mécanisme sont le CO₂, l'eau et les ions chlorures.

3.1.2 La déchloration réductrice

La déchloration réductrice définit l'ensemble des processus biologiques permettant la biodégradation des chloroéthènes par des réactions de réduction. Dans ce cas, le chloroéthène joue le rôle d'accepteur d'électrons ; le donneur d'électrons final de ces réactions étant l'hydrogène dissous. La déchloration réductrice est effective aussi bien par métabolisme direct que par cométabolisme.

Le principe de ce mécanisme est fondé sur des substitutions séquentielles d'atomes de chlore par des atomes d'hydrogène. Plusieurs réactions d'oxydoréduction vont ainsi se produire. Si le contaminant d'origine est le PCE, celui-ci est alors successivement converti en TCE, puis majoritairement en cis-1,2-DCE, ensuite en CV et finalement en éthylène, un composé non toxique aussi bien pour l'homme que pour le milieu naturel.

Cet ensemble de réactions est fortement dépendant du potentiel d'oxydoréduction et chaque étape de dégradation implique la diminution du potentiel d'oxydoréduction.

Les transformations du PCE et du TCE ont été largement démontrées dans des études de laboratoire et sur des sites réels (Freedman et Gossett (1989), DiStefano *et al.* (1991), Tandoi *et al.* (1994), Maymo-Gatell *et al.* (1997)). En revanche, il est relativement fréquent d'observer l'accumulation de cis-1,2-DCE et de CV (Freedman et Gossett (1989), Tandoi *et al.* (1994)). Cela peut entraîner l'accroissement de la pollution. En effet, l'accumulation de chlorure de vinyle peut être préoccupante en raison de ses propriétés cancérigènes.

3.1.3 Le cométabolisme

Le cométabolisme est défini comme un processus par lequel une substance est soumise à une biodégradation catalysée par une enzyme résultant d'une activité microbienne étrangère à la déchloration réductrice. Nous distinguons le cométabolisme aérobie et anaérobie.

3.1.3.1 Le cométabolisme aérobie

Dans le cas où certains micro-organismes sont relativement peu spécifiques, les enzymes seraient alors employées pour d'autres fonctions telles que la dégradation de composés non impliqués dans leur propre métabolisme. Ainsi, l'oxydation des chloroéthènes par l'intermédiaire de ces enzymes ou cofacteurs est

possible, à l'exception du PCE en raison de son caractère trop substitué (Vogel (1994)).

En général, l'oxydation des chloroéthènes par cométabolisme aérobie est effective en présence d'enzymes appartenant à la classe des mono ou dioxygénases.

Ce mécanisme reste pour autant difficilement observable sur le terrain, il est négligé dans un grand nombre de cas.

3.1.3.2 Le cométabolisme anaérobie

Le cométabolisme anaérobie est observé essentiellement avec les enzymes ou cofacteurs suivants : hémamines, porphyrines à cobalt ou corrinoïdes et le cofacteur F430 ou porphyrine : une substance non protéique et spécifique des méthanogènes. Les bactéries susceptibles d'être impliquées dans la mise en place d'un environnement anaérobie important sont des micro-organismes qui se développent dans des conditions d'oxydoréduction relativement proches de celles des organismes déchlorateurs.

3.1.3.3 Conclusion

A partir de tous les processus biologiques impliqués dans l'Atténuation Naturelle, nous pouvons mettre en évidence que les déchloration réductrices complètes du PCE et du TCE ont lieu essentiellement par voie métabolique anaérobie. Ainsi, la biodégradation des chloroéthènes les plus substitués est favorisée dans des conditions fortement réductrices où les populations bactériennes déchloratrices tirent leur énergie de cette séquence de réactions. Ce sont des réactions microbiennes qui sont régies par la cinétique chimique. Nous allons décrire dans la partie suivante les différents facteurs ayant une influence sur la dégradation des chloroéthènes les plus substitués et en particulier les conditions biogéochimiques favorables à la déchloration réductrice.

3.2 Les conditions biogéochimiques nécessaires à l'occurrence de la déchloration réductrice directe des chloroéthènes

3.2.1 Les facteurs influençant les cinétiques de dégradation des chloroéthènes

Un grand nombre de facteurs sont impliqués dans la réussite de la déchloration réductrice des chloroéthènes. Dans le chapitre 3, nous nous sommes focalisés sur la déchloration réductrice directe métabolique qui a été largement démontrée comme étant le mécanisme de dégradation majeur des chloroéthènes lors de l'Atténuation Naturelle (Côme *et al.* (2007)).

Parmi tous les facteurs impliqués dans les processus microbiens, les conditions d'oxydoréduction ayant

lieu en zone saturée sont des paramètres très importants. Un environnement anaérobie est nécessaire pour l'occurrence de la biodégradation des chloroéthènes les plus substitués comme le PCE et le TCE (Bouwer (1994), He *et al.* (2003)).

3.2.2 L'occurrence de conditions réductrices favorables

L'occurrence d'un environnement fortement réducteur est dépendante de la vie microbienne et par conséquent des sources d'énergie présentes dans la zone saturée. Ces sources d'énergie peuvent être de la matière organique ainsi que des accepteurs d'électrons inorganiques (oxygène, nitrates, Mn(IV), Fe(III), sulfates et CO₂) .

Les métabolismes de ces différents micro-organismes sont tous caractérisés par des séquences de réactions de transfert d'électrons appelées "Terminal Electron Accepting Process" ou TEAP.

Les TEAP fréquemment rencontrés dans la zone saturée sont la respiration aérobie (réduction de l'oxygène en eau), la dénitrification (réduction des nitrates en N₂), la réduction du Mn(IV) en Mn(II), la réduction du Fe(III) en Fe(II), la sulfato-réduction (réduction des ions sulfates en ions sulfures) et la méthanogénèse (réduction du CO₂ en méthane).

Alors que la déchloration réductrice des chloroéthènes se produit, un certain nombre d'accepteurs d'électrons présents dans la zone saturée doivent être totalement consommés.

La suite de ce chapitre évoquera les consommations successives des accepteurs d'électrons puis les conditions physico-chimiques de dégradation des chloroéthènes.

3.2.2.1 La consommation d'oxygène

Parmi tous les accepteurs d'électrons cités dans le paragraphe précédent, l'oxygène présente le pouvoir oxydant le plus élevé. Ainsi, le métabolisme aérobie est le processus prédominant uniquement en présence d'oxygène. Lorsque la matière organique et l'oxygène sont présents simultanément, la consommation d'oxygène est prédominante et le milieu devient par la suite dépourvu d'oxygène ; les conditions d'oxydoréduction deviennent alors réductrices.

3.2.2.2 La dénitrification

Le métabolisme anaérobie similaire à la consommation d'oxygène est la dénitrification, où les ions nitrates sont réduits en N₂ moléculaire. Ce processus microbien fait suite à la consommation d'oxygène ; les ions nitrates peuvent être rencontrés dans le sous-sol, leur présence est essentiellement due à des apports anthropiques.

3.2.2.3 La réduction du Fe(III) en Fe(II)

Le Fe(III) est l'espèce ayant le pouvoir oxydant le plus élevé après l'oxygène et les ions nitrates. Dans les eaux souterraines, les espèces prédominantes du fer sont le Fe(II) et le Fe(III) présents sous forme d'oxyhydroxydes de fer. Un grand nombre d'espèces bactériennes sont capables d'accélérer la dissolution d'oxyhydroxydes de fer dans le sous-sol et favoriser la libération de Fe(III).

3.2.2.4 La réduction du Mn(IV) en Mn(II)

Les micro-organismes dégradant le Mn(IV) en Mn(II) sont également capables d'effectuer les mêmes réactions mentionnées dans le paragraphe précédent. Ces deux métaux ont donc une influence très importante dans le comportement géochimique de la zone saturée ; en particulier, le rôle des micro-organismes dégradant le Fe(III) et le Mn(IV) sur la transformation de la matière organique.

3.2.2.5 La sulfato-réduction

Les ions sulfates peuvent être également impliqués dans la dégradation de la matière organique du sous sol (Lovley et Chapelle (1995)). Les réactions que sont capables d'effectuer les microorganismes sulfato-réducteurs sont les mêmes que celles qui dégradent le Fe(III) en Fe(II). La conversion des ions sulfates entraîne la libération d'ions hydrogénosulfates HS^- .

Les présences simultanées d'espèces sulfurées réduites comme les ions HS^- et S^{2-} et de Fe(II) conditionnent fortement la précipitation de sulfure de fer FeS, qui est un bon indicateur du caractère réduit d'un milieu.

La réaction de réduction des ions sulfates est effective si le potentiel d'oxydoréduction est fortement réducteur (Lovley et Chapelle (1995)) ; ce qui est également le cas pour la méthanogénèse.

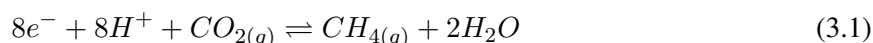
3.2.2.6 La fermentation de matière organique

C'est un mécanisme favorisant la transformation de composés organiques en substances organiques directement utilisables par la cellule. En environnement saturé, les sous-produits de fermentation dépendent du produit père dégradé. Ces produits peuvent être généralement le dihydrogène dissous, les ions acétate ainsi que des acides gras volatils, dont l'acide propionique et l'acide butyrique (Aulenta *et al.* (2006)).

Les mécanismes de dégradation de la matière organique seront décrits plus précisément dans la suite de ce chapitre.

3.2.2.7 La méthanogénèse

Le processus de méthanogénèse est illustré par l'équation (3.1).



C'est un processus où le CO_2 est converti en méthane. La présence de méthane caractérise un environnement fortement réducteur.

3.2.2.8 Existence de la compétition entre les différents TEAP en milieu saturé en eau

Selon Lovley et Phillips (1987), les compétitions pour la fixation des donneurs d'électrons entre les organismes ferro-réducteurs, sulfato-réducteurs et méthanogènes sont les facteurs prépondérants contrôlant la distribution des processus redox dans les eaux souterraines. Comme il a été précisé précédemment, les deux donneurs d'électrons finaux susceptibles d'être utilisés par les micro-organismes du sous-sol sont l'hydrogène et l'acétate, les sous produits de dégradation de la matière organique naturelle ou anthropique générés en plus grande quantité.

Une étude rapporte que les micro-organismes ferro-réducteurs peuvent inhiber la consommation d'hydrogène ou d'ions acétate par les micro-organismes sulfato-réducteurs et méthanogènes, en maintenant les teneurs en H_2 et en acétate à des niveaux faibles (Lovley et Phillips (1987)).

Les différentes concentrations en H_2 nécessaires pour l'exécution de plusieurs réactions redox sont reportées dans le tableau 3.2 ci-après. Ces valeurs correspondent aux limites thermodynamiques pour l'utilisation des accepteurs d'électrons en présence d'hydrogène.

3.2.2.9 Concurrence entre la déchloration réductrice et la méthanogénèse

La compétition entre les micro-organismes déchlorateurs et les autres micro-organismes du sol est également possible. Différentes études ont démontré que les organismes dégradant les chloroéthènes étaient capables de concurrencer les organismes méthanogènes lorsque l'hydrogène dissous était présent en faible concentration (Ballapragada *et al.* (1997b), Luijten *et al.* (2003)).

Ainsi, la production de faibles quantités d'hydrogène serait favorable à la réussite de la déchloration réductrice. L'emploi de substrats organiques fermentés lentement tels que les acides gras volatils (AGV) pourrait alors être efficace pour favoriser la déchloration réductrice au détriment de la méthanogénèse (Fennell *et al.* (1997)).

Processus redox	Concentration seuil en H_2 (nM)	Références
Dénitrification	< 0,05	Lovley <i>et al.</i> (1994)
Mangano-réduction	< 0,05	Lovley <i>et al.</i> (1994)
Ferro-réduction	0,2 0,1-0,8	Lovley <i>et al.</i> (1994) Chapelle <i>et al.</i> (1996)
Sulfato-réduction	1-1,5 1-4 2,5	Lovley <i>et al.</i> (1994) Chapelle <i>et al.</i> (1996) Hoelen et Reinhard (2004)
Déchloration réductrice	2 < 0,3	Yang et McCarty (1998) Löffler <i>et al.</i> (1999)
Conversion du TCE Conversion du cDCE et du CV	0,7 1,6	Hoelen et Reinhard (2004)
Méthanogénèse	7-10 7 7-11 5-95	Lovley <i>et al.</i> (1994) Chapelle <i>et al.</i> (1996) Yang et McCarty (1998) Ballapragada <i>et al.</i> (1997b)
Homoacétogénèse	400	Yang et McCarty (1998)

TABLE 3.2 – Revue des concentrations seuil en hydrogène pour plusieurs processus redox

3.2.2.10 Concurrence entre la déchloration réductrice et la sulfato-réduction

Le tableau 3.2 démontre l'éventualité que la déchloration réductrice des chloroéthènes et la sulfato-réduction soient effectives simultanément. Globalement, les concentrations seuil en H_2 pour la sulfato-réduction sont comprises entre 1 et 4 nM ; celles correspondant à la déchloration réductrice des chloroéthènes étant légèrement plus faibles (0,3 à 2 nM).

Aulenta *et al.* (2007a) confirment que les ions sulfates ont un effet néfaste sur les taux de dégradation des solvants chlorés. Des concentrations en H_2 comprises entre 0,7 et 2,9 nM, dues à l'activité sulfato-réductrice, seraient une cause de l'effet négatif des sulfates sur la dégradation des chloroéthènes. De plus, dans des aquifères contaminés chargés en ions sulfates, l'activité sulfato-réductrice est prédominante et l'hydrogène est essentiellement consommé par les micro-organismes sulfato-réducteurs. La déchloration réductrice est alors fortement limitée par les concentrations en H_2 ; ce qui entraînerait de faibles taux de dégradation.

A partir du niveau seuil en H_2 , plus faible pour les organismes déchlorateurs que pour les organismes

sulfato-réducteurs, il a été également proposé d'employer un donneur d'électrons produisant de faibles quantités d'hydrogène, comme l'acide butyrique.

La quantité de donneurs d'électrons prend alors toute son importance. En effet, Aulenta *et al.* (2007a) suggèrent l'ajout d'un excès de donneurs d'électrons pour faciliter la consommation rapide des ions sulfates dans des aquifères fortement chargés en sulfates.

A l'inverse, Hoelen et Reinhard (2004) ont montré que la déchloration réductrice complète du TCE en éthylène était possible avec des teneurs en sulfates entre 100 et 250 mg.L⁻¹. Ils ont également suggéré que la dégradation complète des ions sulfates n'était pas nécessaire pour observer la transformation complète du TCE. Le toluène a été employé comme donneur d'électrons et a contribué à stimuler efficacement la déchloration réductrice complète du TCE dans un aquifère pollué chargé en sulfates (Hoelen et Reinhard (2004)).

3.2.2.11 En résumé

La compétition entre les divers micro-organismes du sous-sol pour la fixation de l'hydrogène, issu de la fermentation de matière organique, contrôle fortement les mécanismes redox prépondérants dans le sous-sol.

La consommation de l'hydrogène par les organismes déchlorateurs peut être favorisée en minimisant la production d'hydrogène ; cela limiterait la croissance de micro-organismes méthanogènes.

L'utilisation de l'hydrogène par les organismes déchlorateurs peut en revanche être inhibée en fonction des teneurs en sulfates. Si ces dernières sont importantes, l'hydrogène est alors essentiellement consommé par les bactéries sulfato-réductrices qui favorisent la dégradation des sulfates, et ce quelque soit la teneur initiale en matière organique.

La nature du donneur d'électrons est donc un facteur primordial dans la réussite de la déchloration réductrice tout comme l'environnement d'étude et particulièrement les cultures microbiennes employées, les donneurs d'électrons disponibles et les conditions d'oxydoréduction prépondérantes ayant lieu sur le site d'étude.

Nous allons décrire les différents donneurs d'électrons ainsi que leurs mécanismes de biodégradation qui peuvent être utilisés pour soutenir la déchloration réductrice directe métabolique.

3.3 Les donneurs d'électrons utilisables par les populations bactériennes déchloratrices

La déchloration réductrice des chloroéthènes est fortement dépendante des conditions d'oxydoréduction ayant lieu en zone saturée. Le régime redox est lui-même fortement influencé par l'activité microbienne du sous-sol.

Plusieurs facteurs clés régissent la réussite de ces réactions microbiennes en zone saturée, ils sont présentés selon les points suivants :

- les accepteurs d'électrons,
- les donneurs d'électrons,
- les grandeurs physico-chimiques de base (pH, température).

Tous ces paramètres doivent être pris en compte car ils peuvent avoir une grande influence sur les cinétiques de dégradation de tous les chloroéthènes.

La matière organique est nécessaire pour la réussite de la déchloration réductrice directe anaérobie et pour tous les autres processus microbiens majeurs ayant lieu en zone saturée. En effet, chaque processus microbien inclut un accepteur d'électrons qui joue le rôle d'oxydant et un donneur d'électrons, qui est le réducteur.

Plusieurs donneurs d'électrons différents peuvent être employés pour apporter les électrons nécessaires à la déchloration réductrice directe anaérobie. Ce sont des espèces organiques qui sont dégradées, par des micro-organismes fermentateurs, majoritairement en acétate et en H_2 .

Il a été démontré que l'hydrogène était la plupart du temps le donneur d'électrons final dans le processus de déchloration réductrice directe anaérobie, où les micro-organismes déchlorateurs utilisent directement l'hydrogène (Löffler *et al.* (1997), Gerritse *et al.* (1997), Miller *et al.* (1997), Holliger *et al.* (1993), Wild *et al.* (1995)).

L'hydrogène peut être employé comme donneurs d'électrons dans plusieurs processus redox. C'est ainsi qu'une compétition peut s'exercer entre les différents micro-organismes du sous-sol pour la fixation de H_2 . En outre, il a été clairement démontré que l'absence de donneurs d'électrons empêchait la déchloration réductrice de se produire (Freedman et Gossett (1989)). Les donneurs d'électrons, les plus utilisés pour soutenir la déchloration réductrice directe des chloroéthènes, sont décrits dans la suite de ce chapitre.

3.3.1 L'éthanol

L'éthanol est un substrat organique générant de fortes quantités d'hydrogène. Il peut être employé à la fois comme donneur d'électrons et comme source de carbone. La fermentation de l'éthanol favorise la formation d'acides gras comme l'acide propionique et l'acide acétique ainsi que de l'hydrogène dissous, du méthane et du CO_2 selon les équations (3.2), (3.3), (3.4) et (3.5).



L'équation (3.2) représente la dégradation de l'éthanol en hydrogène et en acide acétique. L'équation (3.3) représente la dégradation de l'éthanol en acide propionique et en acide acétique. L'équation (3.4) représente la dégradation de l'acide propionique en acide acétique et en hydrogène. L'équation (3.5) représente la dégradation de l'acide acétique en dioxyde de carbone et méthane.

Plusieurs études démontrent que l'éthanol est un donneur d'électrons possible pour stimuler la déchloration réductrice des chloroéthènes. En effet, en présence d'éthanol, Gibson et Sewell (1992) ont pu mettre en évidence la conversion du PCE en TCE après 6 jours d'incubation. En revanche, la transformation complète de chloroéthènes en éthylène dans un réacteur anaérobie granulaire débute lentement ; la vitesse de dégradation des chloroéthènes devient plus importante avec le temps (Wu *et al.* (1995)).

Une comparaison de donneurs d'électrons selon Fennell *et al.* (1997) a également démontré que l'éthanol était un donneur d'électrons plus adapté pour la dégradation de chloroéthènes en présence de bactéries anaérobies strictes.

3.3.2 Le méthanol

Le méthanol a été étudié fréquemment dans la littérature du fait de sa présence comme polluant historique sur un grand nombre de sites contaminés et donc de sa capacité à stimuler la déchloration réductrice anaérobie.

Le méthanol peut être également employé comme donneur d'électrons. Il est plutôt considéré comme un

substrat pour la méthanogénèse (Duhamel *et al.* (2002)). Les études concernant l'utilisation du méthanol comme donneur d'électrons pour stimuler la déchloration réductrice directe anaérobie des chloroéthènes ont révélé des résultats sujets à discussion.

En effet, Gibson et Sewell (1992) n'ont pas observé de dégradation des chloroéthènes au-dessus de ce qui a été observé sur les témoins. A l'inverse, la conversion lente de chloroéthènes en éthylène a été démontrée avec du méthanol dans un réacteur anaérobie équipé de granules (Wu *et al.* (1995)). La déchloration réductrice anaérobie du PCE est possible également avec le méthanol ; Fogel *et al.* (1995) ont observé la conversion complète du PCE en CV avec la production d'une faible quantité d'éthylène. En revanche, les bactéries anaérobies strictes utilisent le méthanol moins efficacement que le lactate ou l'éthanol.

3.3.3 Les acides gras volatils (AGV)

3.3.3.1 L'acide propionique

Les AGV ont été également souvent étudiés dans le contexte de la déchloration réductrice anaérobie directe des chloroéthènes. En particulier, l'ion propionate favorise la dégradation des chloroéthènes mais que cette biotransformation est plus lente par rapport à d'autres donneurs d'électrons. Gibson et Sewell (1992) ont remarqué que la production de fortes quantités de sous-produits de dégradation du PCE était précédée d'un temps d'incubation relativement important. De plus, Wu *et al.* (1995) ont confirmé cette hypothèse dans un réacteur granulaire anaérobie où la dégradation des chloroéthènes en éthylène était lente et ensuite rapide.

Une autre étude sur l'emploi des AGV comme donneurs d'électrons pour soutenir la déchloration réductrice a permis de démontrer que les AGV favorisaient la conversion des chloroéthènes seulement à court terme, à l'inverse de l'éthanol ou du lactate (Fennell *et al.* (1997)).

3.3.3.2 L'acétate

L'ion acétate est important dans le processus de déchloration réductrice anaérobie directe car la fermentation de plusieurs donneurs d'électrons, dont le lactate et l'éthanol, favorise la formation d'acétate (Pavlostathis *et al.* (2003)).

Les ions acétate peuvent également être employés comme donneurs d'électrons dans le processus de déhalogénéation. A l'inverse du propionate, l'ion acétate est un substrat généré selon plusieurs réactions de fermentation, et notamment la décomposition du butyrate et du lactate. La comparaison entre le propionate et l'acétate pour soutenir la déchloration réductrice des solvants chlorés reste difficile à identifier, du

fait de leur similarité.

Cependant, l'acétate apparaît bien moins efficace que l'éthanol ou le lactate, Gibson et Sewell (1992) n'ont pas mis en évidence la dégradation du PCE en présence d'ions acétate. Wu *et al.* (1995) ont démontré avec succès l'emploi de l'ion acétate pour stimuler la dégradation des chloroéthènes en éthylène, la vitesse de la réaction est plus lente en présence d'ions acétate qu'avec de l'éthanol ou du lactate. La conversion de PCE en TCE et en cDCE avec de faibles quantités de CV avec l'ion acétate a également été observée par Fennell *et al.* (1997).

Globalement, il semble que l'ion acétate est moins efficace que le lactate et l'éthanol pour favoriser la déchloration réductrice des chloroéthènes.

3.3.3.3 Conclusion sur les donneurs d'électrons

La déchloration réductrice directe anaérobie des chloroéthènes peut être stimulée par un grand nombre de donneurs d'électrons différents. La plupart de ces donneurs d'électrons sont fermentés en ions acétate et en H₂.

Il a été mis en évidence que pour la dégradation du PCE jusqu'au cDCE, le donneur d'électrons final employé, aussi bien par les organismes déchlorateurs que par les autres organismes présents dans la zone saturée, peut être soit l'acétate soit H₂, avec une préférence pour H₂. Lors de la conversion du cDCE en éthylène, c'est uniquement l'hydrogène qui est utilisé pour favoriser la déchloration réductrice (Aulenta *et al.* (2007b)).

3.3.4 Les autres facteurs physico-chimiques influençant la déchloration réductrice des chloroéthènes

3.3.4.1 La température

Une étude récente de Friis *et al.* (2007) définit des gammes de température, où la déchloration réductrice du TCE avec la population bactérienne déchloratrice KB-1TM est inhibée. Il est observé que la conversion du TCE est inhibée à des températures de 50 et 60 °C. De plus, le taux de déchloration est différent suivant le donneur d'électrons utilisé ; la transformation totale du TCE en éthylène est plus efficace avec du lactate qu'avec du propionate. Les gammes optimales de température pour la déchloration réductrice complète du TCE en éthylène sont respectivement avec le lactate et le propionate, de 10 à 30 °C et de 15 à 30 °C. Globalement, les taux de déchloration et les taux maximum d'utilisation de l'hydrogène sont les plus importants à une température de 30 °C. Le tableau 3.3 ci-après reporte plusieurs gammes ou valeurs de température pour lesquelles la déchloration réductrice des chloroéthènes est la plus rapide.

Culture employée	Processus	Température (°C)	Références
PER-K23	PCE → Ethane	25-35	Holliger <i>et al.</i> (1993)
Isolat du site Road Bachman	PCE → Ethylène	22-30	He <i>et al.</i> (2003)
Culture mixte	PCE → CV	35	Zhuang et Pavlostathis (1995)
<i>Dehalospirillum multivorans</i>	PCE → cDCE	30	Luijten <i>et al.</i> (2003)
Culture isolée		62	Kengen <i>et al.</i> (1999)
Souche KB-1 TM	TCE → Ethylène	15-30	Friis <i>et al.</i> (2007)
Souche PCE1	TCE → cDCE	34-38	Gerritse <i>et al.</i> (1996)

TABLE 3.3 – Gammes et valeurs de température correspondant à des taux de croissance et des taux de déchloration maximaux

La déchloration réductrice peut être effective à des températures relativement variées. Cela démontre que les transformations du PCE ou du TCE sont possibles aussi bien avec des cultures mésophiles que thermophiles.

3.3.4.2 Le pH

La vie microbienne en milieu anaérobie est favorable selon une gamme de pH entre 6,8 et 7,6 (Lowe *et al.* (1993)). Plusieurs études ont montré que la gamme de pH optimale nécessaire pour les micro-organismes déchlorateurs était comprise entre 6,8 et 7,8 (Holliger *et al.* (1993), Middeldorp *et al.* (1999), Cope et Hughes (2001)).

Plusieurs équipes ont étudié l'influence du pH sur la cinétique de dégradation des chloroéthènes. Parmi elles, Zhuang et Pavlostathis (1995) ont confirmé qu'un milieu neutre était plus favorable à la déchloration réductrice du PCE ; le rendement de la déchloration réductrice du PCE en fonction du pH est illustré par le tableau 3.4 ci-après.

Ainsi, des conditions acides pourraient réduire les rendements de dégradation des solvants chlorés (Adamson *et al.* (2004)) et en particulier la dégradation de solvants chlorés moins substitués tels que le cis-1,2-DCE ou le CV (Christ *et al.* (2005)).

pH	Conversion du PCE (%)	Formation de méthane (%)
4	25,4	1,3
6	72,9	7,3
7	97,2	100,0
8	90,9	43,5
9,5	27,3	3,3

TABLE 3.4 – Pourcentages de déchloration du PCE et de formation de méthane en fonction du pH appliqué (Zhuang et Pavlostathis (1995))

Le pH doit donc être stabilisé et contrôlé régulièrement dans une étude de biodégradation des chloroéthènes.

3.3.4.3 Effets de la présence d'autres contaminants sur la déchloration réductrice des chloroéthènes

Il est fréquent d'observer des contaminations mixtes, c'est-à-dire une contamination par différentes familles de composés chimiques. Plusieurs études ont révélé que certains composés organiques autres que les chloroéthènes eux-mêmes pouvaient avoir un impact négatif sur la déchloration réductrice.

Adamson et Parkin (1999) ont montré que la dégradation du PCE était perturbée en présence de 1,1,1-TCA ou de TC. C'est particulièrement le cas à des teneurs de 10 à 15 μ M qui ont un impact négatif sur la transformation du PCE et du CV (Adamson et Parkin (2000)).

A l'inverse, une étude effectuée par DiStefano (1999) met en évidence qu'une culture enrichie en CV perd, sur une durée de 115 jours, sa capacité à dégrader le CV ; ce qui se traduit par une diminution nette de la constante de formation d'Ethylène. En revanche, des ajouts de PCE favorisent l'augmentation de la production d'Ethylène.

Cela démontre globalement que la déchloration réductrice est un ensemble de réactions qui peuvent être fortement influencées par d'autres contaminants. C'est ainsi que lors d'une étude d'une pollution de site, l'influence de tous les polluants sur la déchloration réductrice des solvants chlorés doit être prise en compte.

3.3.5 Les cultures pures ou mixtes constituées de micro-organismes affiliés au genre *Dehalococcoïdes*

La déchloration réductrice du PCE jusqu'à l'éthylène a été démontrée pour la première fois par Vogel et McCarty (1985) avec une culture mixte. Cette étude a cependant révélé une accumulation importante de CV.

Le premier micro-organisme isolé, apte à réaliser la conversion complète du PCE en éthylène, a été découvert par Maymo-Gatell *et al.* (1997) ; l'organisme porte le nom de *Dehalococcoïdes ethenogenes strain 195*.

D'autres équipes ont isolé un certain nombre de cultures pures ou mixtes aptes à réaliser la déchloration réductrice de chloroéthènes ; ces équipes ainsi que les conditions physico-chimiques appliquées sont reportées dans le tableau 3.5 ci-après.

Ainsi, peu de cultures pures ou mixtes capables de catalyser la conversion complète du PCE en éthylène ont été isolées. De plus, une grande diversité d'organismes sont impliqués dans la déchloration réductrice du PCE et des autres chloroéthènes.

3.4 En résumé

La plupart des populations bactériennes déchloratrices, qui utilisent les chloroéthènes comme accepteurs d'électrons, ont besoin d'hydrogène comme donneur d'électrons final (cf tableau 3.5).

Aussi bien dans des études de laboratoire que sur des sites réels, plusieurs types de substrats organiques fermentables comme le méthanol, le lactate, le propionate ou l'éthanol sont utilisées comme générateurs d'hydrogène pour la déchloration réductrice. Selon le donneur d'électrons utilisé, les teneurs en hydrogène générées diffèrent (Aulenta et al. (2006)).

L'ajout de substrats biodégradables peut stimuler aussi bien les micro-organismes déchlorateurs mais également les consortiums du sous-sol comme les bactéries méthanogènes, sulfato-réductrices, homoacétogènes ou nitrato-réductrices, fixant H_2 ou d'autres produits de fermentation comme l'acétate.

Les micro-organismes déchlorateurs ont le potentiel de rivaliser avec les populations méthanogènes lorsque les teneurs en hydrogène sont faibles (cf tableau 3.2). En revanche, les concentrations seuil en H_2 sont équivalentes pour la déchloration réductrice et la sulfato-réduction, ce qui impose la prise en compte des sulfates pour l'étude de la biodégradation des solvants chlorés dans une approche multi-échelles.

Réaction	Processus	Micro-organisme(s)	Références
PCE → TCE	DR	<i>Dehalococcoïdes ethenogenes strain 195</i>	Maymo-Gatell <i>et al.</i> (1997)
	Co	<i>Dehalococcoïdes sp. strain BAV-1</i>	He <i>et al.</i> (2003)
	Co	<i>Desulfitobacterium PCE1</i>	Gerritse <i>et al.</i> (1996)
	Co	<i>Desulfitobacterium frappieri TCE1</i>	Gerritse <i>et al.</i> (1999)
	Co	<i>Desulfuromonas michiganensis BBI et BRS1</i>	Sung <i>et al.</i> (2003)
TCE → cDCE	DR	<i>Dehalococcoïdes ethenogenes strain 195</i>	Maymo-Gatell <i>et al.</i> (1997)
	Co	<i>Dehalococcoïdes sp. strain BAV-1</i>	He <i>et al.</i> (2003)
	Co	<i>Desulfitobacterium frappieri TCE1</i>	Gerritse <i>et al.</i> (1999)
	Co	<i>Desulfuromonas michiganensis BBI et BRS1</i>	Sung <i>et al.</i> (2003)
cDCE → CV	DR	<i>Dehalococcoïdes ethenogenes strain 195</i>	Maymo-Gatell <i>et al.</i> (1997)
		<i>Dehalococcoïdes sp. strain BAV-1</i>	He <i>et al.</i> (2003)
		<i>Dehalococcoïdes sp. strain VS</i>	Cupples <i>et al.</i> (2003)
		<i>Dehalococcoïdes sp. strain FL2</i>	Löffler <i>et al.</i> (2000)
CV → Ethylène	Co	<i>Dehalococcoïdes ethenogenes strain 195</i>	Maymo-Gatell <i>et al.</i> (1997)
	DR	<i>Dehalococcoïdes sp. strain BAV-1</i>	He <i>et al.</i> (2003)
		<i>Dehalococcoïdes sp. strain VS</i>	Cupples <i>et al.</i> (2003)
		<i>Dehalococcoïdes sp. strain FL2</i>	Löffler <i>et al.</i> (2000)

TABLE 3.5 – Les populations bactériennes contenant des organismes affiliés à *Dehalococcoïdes* (DR : Déchloration réductrice, Co : Cométabolisme)

Ce chapitre souligne également l'importance des paramètres physico-chimiques usuels, en particulier la température et le pH.

La suite de la partie I sera consacrée aux différents modèles cinétiques de la littérature et également une revue bibliographique des constantes de biodégradation des chloroéthènes à différentes échelles.

Chapitre 4

Cinétiques de dégradation des solvants chlorés

Sommaire

4.1	Les modèles cinétiques employés dans la littérature	79
4.2	Comparaison des différents modèles cinétiques employés pour estimer la biodégradation dans le sous-sol	84
4.3	Revue de constantes de dégradation des chloroéthènes	85
4.4	En résumé	88

Les constantes de biodégradation des chloroéthènes sont très hétérogènes dans la littérature. Le classement de toutes ces données est une opération périlleuse en raison de la grande variété des conditions biogéochimiques où les constantes de biodégradation ont été mesurées.

Dans ce chapitre, nous nous limiterons aux valeurs de constantes de biodégradation des éthènes chlorés mesurées au laboratoire et sur le terrain en conditions anaérobies.

Peu de documents fournissent des constantes de biodégradation mesurées dans des conditions biogéochimiques similaires, à des échelles d'observation différentes. De plus, il est fréquent que toutes les conditions physico-chimiques ne soient pas mentionnées, aussi bien dans des études de laboratoire que sur le terrain.

Le choix du modèle cinétique pour la représentation des réactions de biodégradation est également différent suivant les auteurs. En général, les cinétiques de biodégradation des chloroéthènes sont exprimées selon la loi de Monod ou par des modèles cinétiques d'ordre 0 ou 1 (Schaefer et al. (2009), Bekins et al. (1998)).

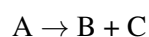
Cette revue bibliographique servira d'état des lieux pour comparer par la suite les constantes de biodégradation déterminées expérimentalement et par modélisation. La description des modèles cinétiques couramment employés pour la quantification de la déchloration réductrice directe anaérobie sera présentée en premier dans ce chapitre.

4.1 Les modèles cinétiques employés dans la littérature

4.1.1 Introduction

La vitesse d'une réaction chimique est définie comme la variation de la concentration du composé parent avec le temps ; elle est exprimée communément en mol par unité de volume et par unité de temps.

Soit une réaction simple suivante :



La vitesse de la réaction v est exprimée selon l'équation (4.1) :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} \quad (4.1)$$

où $[A]$ représente la concentration du réactif en mol par unité de volume et t le temps.

4.1.2 L'ordre des réactions

4.1.2.1 La réaction d'ordre 0

Les réactions d'ordre 0 sont également fréquemment observées dans les aquifères ; les vitesses de réaction selon le modèle cinétique d'ordre 0 sont indépendantes de la concentration en réactifs. Cela peut suggérer que la vitesse de la réaction pourrait dépendre de la concentration d'autres espèces telles que des enzymes ou des catalyseurs chimiques.

Dans le cas de la réaction simple suivante :



L'expression de la concentration devient :

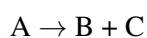
$$[X] = [X]_0 - kt \quad (4.2)$$

où $[X]$ est la concentration en élément X à l'instant t, $[X]_0$ est la concentration initiale en élément X, k est la constante de dégradation d'ordre 0 $[\text{mol.L}^{-3}.\text{T}^{-1}]$.

4.1.2.2 La réaction d'ordre 1

La loi d'action de masse établit que la vitesse d'une réaction chimique varie en fonction de la concentration en réactifs.

Si nous prenons l'exemple de la réaction simple précédente :



Il est supposé que la vitesse est directement et uniquement proportionnelle à la concentration en espèce A, la réaction est ainsi appelée " réaction du premier ordre ". L'expression de la vitesse de la réaction chimique devient alors :

$$v = \frac{-d[A]}{dt} = k[A] \quad (4.3)$$

où k est la constante de vitesse de la réaction.

L'expression intégrée de l'équation (4.3) est la suivante :

$$C = C^0 e^{-kt} \quad (4.4)$$

Si la concentration en espèce A décroît lorsque la réaction se produit, la vitesse de la réaction décroît avec le temps.

En revanche, la constante de la réaction reste inchangée et fournit une mesure adaptée de la vitesse de la réaction.

Lorsque la réaction est du premier ordre, la constante de vitesse est en général exprimée en s^{-1} , d'autres unités de temps sont également utilisées.

Pour la détermination de la constante de vitesse à partir de données expérimentales, il est nécessaire de connaître le nombre de termes de concentrations dans l'expression finale de la vitesse de réaction ; cela peut être connu avec l'ordre de la réaction.

4.1.2.3 La réaction d'ordre 2

Ce sont des réactions qui sont rarement observées en laboratoire et sur le terrain dans le contexte de pollution en chloroéthènes.

Selon l'exemple de la réaction $W + X \rightarrow Y + Z$, la vitesse de la réaction dépend de la concentration des deux réactifs initiaux. Ainsi, la vitesse de la réaction d'ordre 2 pour le réactif X est exprimée selon l'équation (4.5) :

$$v = \frac{-d[X]}{dt} = k[W][X] \quad (4.5)$$

où [W] et [X] sont les concentrations des réactifs W et X.

4.1.3 Les cinétiques de Monod

Les cinétiques de Monod (Monod (1949)) permettent de modéliser la croissance de micro-organismes à partir de substrats limitant la croissance.

Le modèle de Monod suppose que l'augmentation de la biomasse est liée à la biodégradation de ces substrats. De plus, il est supposé que les autres conditions de croissance sont présentes. Le modèle cinétique de Monod peut être exprimé selon l'équation (4.6) :

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{S + K_S} - k_D \quad (4.6)$$

où μ est le taux de croissance [T^{-1}], μ_{max} est le taux maximal de croissance [T^{-1}], S est la concentration en substrats [ML^{-3}], K_S est la constante de demi-saturation, c'est-à-dire la concentration en substrat qui permet aux micro-organismes de croître à la moitié du taux maximal de croissance [ML^{-3}] et k_D le taux de décomposition microbienne [T^{-1}].

En supposant que la dégradation du substrat ne dépend que de la concentrations en biomasse, les variations de concentrations en substrat par rapport au temps sont alors exprimées selon l'équation (4.7) :

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{\mu_{max}}{Y} B \left(\frac{S}{S + K_S} \right) - \frac{k_D B}{Y} \quad (4.7)$$

où Y est le taux de production de biomasse ($\text{mg}(\text{biomasse}).\text{mg}^{-1}$ de substrat utilisé) et B est la concentration en biomasse (mg.L^{-1}).

Les déterminations de K_S , μ_{max} , Y et k_D sont nécessaires afin de calculer les constantes de vitesse de biodégradation par le modèle cinétique de Monod. Ces grandeurs sont spécifiques d'une population bactérienne ; leur détermination ne peut uniquement être réalisée que par des expériences de laboratoire.

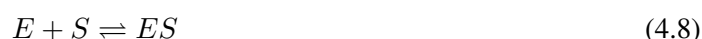
4.1.3.1 Conclusion

Lorsque la concentration en substrat $[S]$ est très élevée par rapport à la valeur de K_S (constante de demi-saturation), les réactions biologiques sont supposées être des réactions du premier ordre, en considérant que la quantité de biomasse varie peu au cours du temps. C'est la seule approximation admise lors de mesures de cinétiques de biodégradation dans les eaux souterraines sur le terrain et en laboratoire.

Si $[S] \ll K_S$, la réaction étudiée peut être considérée comme une réaction d'ordre 0. Dans ce cas, les variations de quantités de biomasse sont supposées négligeables.

4.1.4 Le modèle de Michaelis-Menten

Le modèle cinétique de Michaelis-Menten a également été appliqué pour la compréhension de processus enzymatiques dans une cellule microbienne. Soit E l'enzyme et S le substrat ; les deux s'associant pour former le complexe ES selon l'équation (4.8) :



L'équation (4.9) relative à la formation du complexe ES est exprimée ci-dessous :

$$\frac{dS}{dt} = -k[ES] \quad (4.9)$$

La constante d'équilibre de la réaction a été définie selon l'équation (4.10) :

$$K_{ES} = \frac{[ES]}{[E][S]} \quad (4.10)$$

Le modèle de Michaelis-Menten stipule que le taux de dégradation est fonction de la concentration totale en enzyme E_t , définie comme la somme de la concentration en E et en ES. Cette approche dépend également de la quantité de biomasse.

4.1.5 Les modèles cinétiques limités par les réactifs mis en jeu

Nous nous basons sur le modèle cinétique de Monod (Monod (1949)). Schirmer *et al.* (1999) ont réalisé une étude portant sur la dégradation du xylène. Cette équipe a supposé que l'oxygène était disponible en excès ; ce qui n'est pas le cas au bord des panaches de BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylène) dans un aquifère. En effet, du fait de la dispersion et de la diffusion moléculaire dans le panache, l'oxygène peut limiter les cinétiques de biodégradation, d'où le fait que certains réactifs peuvent être des substrats limitants dans le cas de la biodégradation.

La dépendance de certaines réactions peut être modélisée avec l'équation multiplicative de Monod où la teneur en accepteurs d'électrons apparaît comme un multiplicateur de la même forme qu'un donneur d'électrons (Macquarrie et Sudicky (1990), Schirmer *et al.* (2000), Prommer *et al.* (2000)). Dans le cas de l'oxygène, l'équation (4.11) a été définie :

$$\frac{dS}{dt} = - \left(\frac{k_{max}S}{k_{1/2} + S} \right) \left(\frac{k_{max,O_2}m_{O_2}}{k_{1/2O_2} + m_{O_2}} \right) \quad (4.11)$$

où $k_{1/2O_2}$ est la constante de demi-saturation pour l'oxygène [mol.L^{-3}] and k_{max,O_2} est le taux multiplicateur maximal pour l'oxygène.

Si d'autres donneurs d'électrons sont présents, comme les ions nitrates, une autre équation relative à la dégradation doit être écrite pour le même substrat en utilisant NO_3^- au lieu de l'oxygène dans la partie multiplicatrice. De plus, si ces oxydants peuvent être employés progressivement, un autre multiplicateur doit être ajouté afin de limiter les réactions jusqu'à disparition complète des oxydants. Ce modèle peut également être utilisé pour introduire des facteurs limitants.

Un grand nombre d'études portent sur la modélisation de cinétiques de dégradation des chloroéthènes. En revanche, relativement peu de travaux sont focalisés sur des données expérimentales mettant en évidence des cinétiques de dégradation limitées par des accepteurs ou des donneurs d'électrons (Haston et McCarty (1999)).

4.1.6 Temps de demi-vie d'un polluant

C'est une grandeur cinétique qui semble plus facile à visualiser qu'une constante de dégradation ; cela donne une meilleure approche sur la longévité d'un polluant dans les eaux souterraines.

Selon le modèle cinétique du premier ordre, nous allons intégrer l'équation (4.3) (cf paragraphe 4.1.2.2) :

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{[A]_0}{[A]_t} \quad (4.12)$$

Pour le calcul du temps de demi-vie, qui correspond à la durée au bout de laquelle 50 % du polluant est dégradé, nous considérons que $t = t_{1/2}$. L'expression devient alors :

$$[A]_t = \frac{[A]_0}{2} \quad (4.13)$$

Pour une cinétique d'ordre 1, l'expression finale du temps de demi-vie en fonction de la constante de vitesse de la réaction k est :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (4.14)$$

L'expression suivante du temps de demi-vie est valable pour une cinétique d'ordre 0 :

$$t_{1/2} = \frac{C_0}{2k} \quad (4.15)$$

4.2 Comparaison des différents modèles cinétiques employés pour estimer la biodégradation dans le sous-sol

Le modèle cinétique du premier ordre a été souvent employé pour l'estimation de la biodégradation *in situ* sur des sites pollués (Wiedemeier *et al.* (1999), Bauer *et al.* (2006)). Cependant, ces modèles semblent souvent être imprécis ou incorrects (Beyer *et al.* (2006)). En effet, cela négligerait des processus physiques liés à l'Atténuation Naturelle comme le mélange dispersif. Ainsi, Newell *et al.* (2002) ont considéré que les constantes du premier ordre décrivaient mieux l'atténuation de la masse de pollution que les cinétiques locales de biodégradation *in situ*.

Le modèle cinétique de Michaelis-Menten, également appelé modèle cinétique de Monod sans croissance, est, quant à lui, peu utilisé pour décrire les phénomènes de biodégradation dans les aquifères (Bekins *et al.* (1998), Beyer *et al.* (2006)). Ce modèle originaire de la biochimie suppose que la quantité d'enzymes reste constante durant l'expérience. L'application du modèle cinétique de Michaelis-Menten

implique les hypothèses suivantes (Beyer *et al.* (2006)) :

- la vitesse de biodégradation est uniquement liée à la concentration en polluants,
- le nombre et l'activité des micro-organismes responsables de la biodégradation ne varient pas dans le temps.

Ces modèles cinétiques du premier ordre et de Michaelis-Menten négligent d'autres facteurs tels que la limitation du débit des substrats par la quantité des enzymes responsables de la dégradation et des accepteurs d'électrons, la présence de substances inhibitrices, les variations de l'activité et du nombre de micro-organismes, la dépendance des voies de dégradation sur les conditions locales redox, l'adsorption des composés non-polaires sur les particules de surface (Blum *et al.* (2009)).

4.3 Revue de constantes de dégradation des chloroéthènes

4.3.1 A l'échelle laboratoire

Le tableau 4.1 ci-après évoque des valeurs de constantes de dégradation des chloroéthènes du premier ordre sur deux échelles de laboratoire différentes : les microcosmes et la colonne. Le microcosme est une échelle d'observation statique alors que la colonne est un dispositif dynamique se rapprochant plus des conditions réelles.

Ces quelques valeurs de constantes de dégradation du premier ordre démontrent que la biodégradation des chloroéthènes est effective en milieu réducteur ou fortement réducteur, en particulier en conditions sulfato-réductrices ou méthanogènes. Il semble également que ces valeurs de constantes de dégradation soient très disparates et ce, quelque soit l'échelle considérée ou l'environnement redox étudié.

De plus, les constantes de dégradation paraissent plus élevées à l'échelle colonne qu'à l'échelle microcosme. La solution alimentant la colonne est également soumise à d'autres phénomènes comme le transport ou l'écoulement. De plus, les quantités de sol et de micro-organismes sont plus importantes. Cela doit, entre autres, contribuer à une biodégradation plus élevée dans une colonne que dans un microcosme.

Le tableau 4.1 démontre ainsi la grande variété de conditions redox où la dégradation des solvants chlorés est possible. Cependant, il est difficile de comparer avec plus de précision toutes ces valeurs car les conditions expérimentales ne sont pas entièrement mentionnées.

Composé	Echelle	Conditions redox	k (j ⁻¹)	Références
PCE	Microcosme	Méthanogénèse	0,410	Major <i>et al.</i> (1991)
		Sulfato-Réduction	0,180	
		Anaérobie	0,013	Sewell et Gibson (1991)
	Colonne	Anaérobie	0,04-0,41	Carr et Hughes (1998)
TCE	Microcosme	Ferro-Réduction	0,010	Wilson <i>et al.</i> (1996)
		Sulfato-Réduction	0,003	Wilson <i>et al.</i> (1991)
		Anaérobie	0,014	Kennedy <i>et al.</i> (2006)
	Colonne	Méthanogénèse	0,190	Haston <i>et al.</i> (1994)
		Sulfato-Réduction	2,208	
DCE	Microcosme	Méthanogénèse	0,006	Bradley et Chapelle (1997)
	Colonne	Sulfato-Réduction	0,001	Weaver <i>et al.</i> (1995)
		Méthanogénèse	0,005	Weaver <i>et al.</i> (1995)
CV	Microcosme	Ferro-Réduction	0,007	Bradley et Chapelle (1996)
	Colonne	-	-	-

TABLE 4.1 – Valeurs de constantes de dégradation des chloroéthènes mesurées à l'échelle laboratoire

4.3.2 A l'échelle terrain

La détermination des constantes de dégradation à l'échelle d'un site est difficile à mettre en oeuvre. Il est fréquent d'employer la modélisation afin d'estimer la biodégradation. Comme dans les dispositifs de laboratoire, le tableau 4.2 ci-après met en évidence que les constantes de dégradation sont différentes suivant l'environnement redox de la zone où la mesure a été réalisée, mais également suivant la méthode d'estimation de ces constantes.

Nous pouvons observer que les constantes de dégradation sont globalement de 2 à 3 ordres de grandeur plus faibles à l'échelle réelle que dans des expérimentations de laboratoire.

Selon Wiedemeier *et al.* (1999), le modèle cinétique du premier ordre est un des plus communément employé dans les réactions de biodégradation. Cependant, l'adaptabilité du modèle du premier ordre doit supposer que la concentration maximale des espèces ayant un effet limitant sur la biodégradation soit plus faible que la constante de demi-saturation (Bekins *et al.* (1998)). Or, il est impossible de connaître la constante de demi-saturation sans employer le modèle cinétique de Monod. Ainsi, une mauvaise utilisation du modèle du premier ordre pourrait masquer les influences de certains facteurs sur la déchloration réductrice des chloroéthènes.

Composé	Conditions redox	k (j ⁻¹)	Références
PCE	Anaérobie	3,2.10 ⁻⁴ - 4.10 ⁻⁴ 0,012	Clement <i>et al.</i> (2000) Devlin <i>et al.</i> (2004)
	Méthanogénèse	4,0.10 ⁻³ - 4,6.10 ⁻³	Nelson (1996)
TCE	Sulfato-Réduction	0,004	Wilson <i>et al.</i> (1995)
		0,001	Swanson <i>et al.</i> (1996)
	Méthanogénèse	0,005	An <i>et al.</i> (2004)
		0,001	Wilson <i>et al.</i> (1995)
DCE	Nitrato-Réduction	0,001	Wiedemeier <i>et al.</i> (1996)
	Ferro-Réduction	0,001	Ehlke <i>et al.</i> (1996)
		1,6.10 ⁻⁴ - 1,9.10 ⁻⁴ 0,008	Wiedemeier <i>et al.</i> (1996) Wilson <i>et al.</i> (1995)
	Nitrato-Réduction	1,6.10 ⁻⁴ - 1,9.10 ⁻⁴	Wiedemeier <i>et al.</i> (1996)
CV	Sulfato-Réduction	0,026 0,001	Wilson <i>et al.</i> (1995)
		0,003 0,009-0,011	Weaver <i>et al.</i> (1995) An <i>et al.</i> (2004)
	Méthanogénèse	0,0023 - 0,0047	Rifai <i>et al.</i> (1995)
		0,006 0,009 - 0,013	Wilson <i>et al.</i> (1995) Bradley <i>et al.</i> (1998)
CV	Sulfato-Réduction	0,004 0,009 - 0,011	Wilson <i>et al.</i> (1995) Weaver <i>et al.</i> (1995)
		0,0030 - 0,0035 0,002 - 0,0047	Wiedemeier <i>et al.</i> (1996) Rifai <i>et al.</i> (1995)

TABLE 4.2 – Valeurs de constantes de dégradation du premier ordre estimées à partir de données de sites réels

Globalement, l'emploi d'un modèle cinétique simple peut être adapté ; cependant, il doit être utilisé de manière purement descriptive et non pas dans l'estimation de vitesses de dégradation en dehors des gammes de concentrations pour lesquelles les données existent.

4.4 En résumé

Le modèle cinétique le plus utilisé est celui du premier ordre, dans le contexte de l'A.N. des solvants chlorés.

Comme nous avons pu l'observer dans les tableaux 4.2 et 4.1, les chloroéthènes peuvent être dégradés dans plusieurs conditions redox différentes. De plus, les conditions sulfato-réductrices et méthanogènes paraissent être plus favorables pour la biodégradation des solvants chlorés, au vu des tableaux 4.2 et 4.1. Globalement, il semble que les constantes de dégradation mesurées au laboratoire sont 10 à 100 fois plus élevées qu'à l'échelle réelle. Nous tenterons d'expliquer ces différences par l'approche multi-échelles de ce travail.

Chapitre 5

Le concept du changement d'échelle

Sommaire

5.1	Généralités	90
5.2	Relations entre les échelles et la bioremédiation	92
5.3	Les différentes approches utilisées pour mettre en évidence la bio- dégradation	92
5.4	Comparaisons entre les différentes échelles d'observation	93
5.5	L'estimation des cinétiques de dégradation à l'échelle réelle	94

5.1 Généralités

Afin d'étudier les mécanismes de biodégradation ayant lieu sur une échelle réelle, il est nécessaire d'étudier ces mêmes processus à des échelles beaucoup plus petites (Sturman *et al.* (1995)). En effet, les expérimentations de terrain apportent des contraintes et des difficultés d'ordre technique.

Dans cette étude, nous avons choisi d'utiliser le microcosme et la colonne de sol saturé comme dispositifs expérimentaux de laboratoire. Or, chacun de ces systèmes correspond à une échelle spatiale, allant du micro-mètre au mètre, et à une échelle temporelle, caractérisée par un temps de séjour du contaminant. Finalement, ces dispositifs constituent une échelle d'observation propre, avec ses avantages et ses inconvénients.

Fréquemment, les processus de bioremédiation sont illustrés à travers trois échelles :

- la micro-échelle,
- la méso-échelle,
- la macro-échelle.

Ces concepts sont arbitraires mais servent de structures conceptuelles pour aborder les problèmes d'ingénierie dans le contexte de l'Atténuation Naturelle. La figure 5.1 ci-dessous illustre les différentes échelles d'observation.

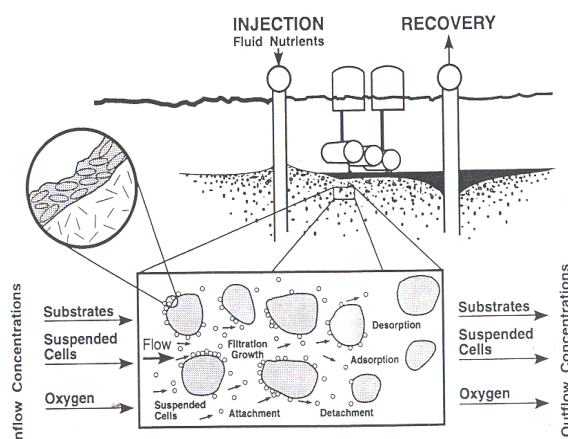


FIGURE 5.1 – Les différentes échelles d'observation (Sturman *et al.* (1995))

Les trois échelles, illustrées dans le schéma précédent, sont détaillées plus précisément dans la suite de ce paragraphe.

5.1.1 La micro-échelle

Cette échelle est définie comme le système où les réactions chimiques et biologiques sont prises en compte indépendamment du processus de transport. L'échelle du phénomène en terme physique est la dimension d'une cellule, soit 10^{-6} à 10^{-5} m.

L'étude de la micro-échelle peut apporter des éclaircissements, à propos de la biodégradation des polluants, sur les points suivants :

- la présence d'une population bactérienne capable de dégrader le polluant cible,
- déterminer si le processus de biodégradation permet de réduire significativement les concentrations en polluants,
- obtenir des données sur les espèces chimiques qui pourraient éventuellement perturber voire inhiber la biodégradation,
- acquérir des informations sur la biodisponibilité des donneurs d'électrons et des polluants cibles.

Ces données peuvent être acquises avec différents dispositifs expérimentaux de laboratoire, comme les microcosmes. C'est ce système que nous avons choisi pour répondre aux interrogations à propos de la population bactérienne indigène du site d'étude.

5.1.2 La méso-échelle

La méso-échelle est considérée comme l'échelle où les processus de transport et la géométrie du système sont apparents, avec l'exclusion de processus advectifs et de mélange. Les processus pris en compte dans la méso-échelle sont la diffusion, la sorption et le transfert de masse interphasique. Les échelles physiques correspondantes pourraient être la taille des canaux de pores ou de particules de sol, ou la dimension d'agrégats microbiens (10^{-5} à 10^{-2} m). Selon Sturman *et al.* (1995), la méso-échelle peut répondre aux préoccupations suivantes :

- l'influence de la sorption sur le taux de biodégradation,
- le transport interphasique peut-il limiter les processus de biotransformation ?

5.1.3 La macro-échelle

L'échelle en terme physique pour la macro-échelle se situe entre 10^{-2} et 10^4 m voire même plus élevée. Les processus que l'on peut étudier avec cette échelle peuvent être entre autres, l'advection et la dispersion.

Les constantes de dégradation de polluants mesurées à l'échelle terrain sont souvent utilisées comme référence pour déterminer la faisabilité pratique et le coût final d'une installation de dépollution.

La macro-échelle est souvent considérée comme l'échelle d'observation réelle. Cette représentation peut apporter des données portant sur :

- l'effet du transport advectif-dispersif sur la biodégradation,
- l'influence des hétérogénéités spatiales.

5.2 Relations entre les échelles et la bioremédiation

La bioremédiation *in situ* est un mécanisme complexe nécessitant la compréhension de phénomènes physiques, chimiques et biologiques. Les observations qui ont été effectuées à la micro-échelle ou la méso-échelle ne peuvent pas forcément s'appliquer à l'échelle terrain ou macro-échelle.

Le tableau 5.1 ci-dessous met en évidence que les constantes de dégradation ou les temps de demi-vie sont différents suivant l'échelle d'observation.

Demi-vie (j^{-1})		Ratio demi-vies terrain/laboratoire	Polluant	Références
Laboratoire	Terrain			
42	397	9,5	Toluène	Hutchins <i>et al.</i> (1991)
3,6	23	6,4	Essence	
28	111	4,0	Benzène	Barker <i>et al.</i> (1987)
10	73	7,3	BTEX	Chiang <i>et al.</i> (1989)

TABLE 5.1 – Variations des temps de demi-vie en fonction des échelles d'observation

Il apparaît ainsi que les constantes de dégradation sont 5 à 10 fois plus faibles à l'échelle terrain qu'à l'échelle laboratoire. Cela est dû aux limites des échelles qui sont considérées.

5.3 Les différentes approches utilisées pour mettre en évidence la biodégradation

Un grand nombre d'études sont focalisées sur la disparition du polluant et sur l'augmentation simultanée de la population responsable de la dégradation de ce polluant ; c'est souvent à partir de ces deux caractéristiques que la biodégradation est démontrée (Sturman *et al.* (1995)).

La transition entre l'échelle laboratoire et l'échelle terrain nécessite l'utilisation de plusieurs outils simultanément pour confirmer que la bioremédiation est responsable de l'élimination du polluant.

Les différentes échelles employées pour l'étude de la biodégradation peuvent être divisées en deux catégories :

- les échelles laboratoire dont les microcosmes, les bioréacteurs et les colonnes de sol,
- les échelles réelles comme les mesures *in situ* ou la modélisation du devenir de la contamination.

L'approche de Baker *et al.* (2000) consistait à comparer des taux de respiration à partir de mesures d'O₂ et de CO₂ et des constantes de biodégradation d'hydrocarbures avec des constantes obtenues par une méthodologie *in situ* basée sur la mesure du transport du CO₂ dans la zone non saturée.

5.3.1 L'échelle colonne

Les colonnes ont un avantage intéressant par rapport aux autres échelles de laboratoire comme les microcosmes. C'est une simulation qui reproduit plus fidèlement l'environnement du site, et ce, avec un ratio solide/solution et un écoulement plus proche de la réalité (Kelly *et al.* (1996)).

De plus, cela permet de maintenir des conditions équilibrées ; l'échantillonnage étant également facilité car celui-ci ne perturbe pas l'environnement étudié (Baker *et al.* (2000)).

5.3.2 Conclusion

Le concept de l'étude de la biodégradation à différentes échelles semble être une approche intéressante pour prouver l'existence de ce mécanisme à l'échelle réelle.

Une étude récente met en évidence que l'Atténuation Naturelle en zone insaturée peut être estimée uniquement lorsque les constantes de biodégradation et les lois cinétiques sont connues (Höhener *et al.* (2006)). Ces expériences ont révélé que les microcosmes manquaient de sensibilité pour les composés faiblement dégradés et que les constantes de dégradation à l'échelle microcosme étaient surestimées d'un facteur 5. Les résultats obtenus sont disparates suivant l'échelle étudiée car les conditions physico-chimiques sont légèrement différentes ; les températures de travail sont plus élevées dans les microcosmes que sur le terrain.

5.4 Comparaisons entre les différentes échelles d'observation

5.4.1 Différences entre l'échelle microcosme et l'échelle colonne

Il apparaît que les constantes de dégradation observées à l'échelle microcosme sont plus faibles qu'à l'échelle colonne. Cela est probablement dû à la durée des expériences, celle-ci étant plus faible pour les microcosmes que pour la colonne (Höhener *et al.* (2006)). En effet, le ratio solide/liquide étant susceptible

d'être plus élevé dans une colonne, la quantité de micro-organismes est fréquemment plus élevée que dans un microcosme.

A l'inverse, l'étude de Kelly *et al.* (1996) montre que les taux maximums spécifiques d'utilisation de BTEX sont du même ordre de grandeur dans des expérimentations batch et dans des colonnes, ce qui met en évidence que les processus réactifs sont relativement proches. De plus, les constantes de dégradation obtenues semblent être du même ordre de grandeur que celles de la littérature.

5.4.2 Différences globales entre les échelles laboratoire et les échelles terrain

Schirmer *et al.* (2000) estiment que les constantes de dégradation du 1^{er} ordre et d'ordre 0 estimées à l'échelle laboratoire par calage avec un modèle sont en général surestimées lorsque celles-ci sont appliquées à l'échelle réelle du terrain.

Baker *et al.* (2000) ont employé, d'une part, une approche *in situ* en se basant sur des mesures de transport de CO₂ dans la zone non-saturée. D'autre part, un dispositif de laboratoire, appelé "microcosme ouvert", a été utilisé pour l'estimation des constantes de biodégradation.

Ces bioréacteurs permettent de réaliser des ajouts continus ou périodiques de substrats, de nutriments ou d'autres espèces chimiques. Le prélèvement dans différentes phases est possible. L'étude de Baker *et al.* (2000) a démontré que les deux approches de laboratoire utilisées pour modéliser les processus réels sont adaptées.

5.5 L'estimation des cinétiques de dégradation à l'échelle réelle

Selon Chapelle *et al.* (1996) et Wiedemeier *et al.* (1999), les méthodes de terrain couramment utilisées pour estimer les cinétiques de dégradation de polluants à l'échelle réelle sont :

- les bilans de masse,
- les études en microcosmes *in situ*,
- la méthode de la ligne centrale,
- les tests en push-pull.

Parmi ces quatre méthodes, c'est la méthode de la ligne centrale qui est la plus couramment employée (Chapelle *et al.* (1996)).

5.5.1 La méthode de la ligne centrale

Cette technique nécessite des données de concentrations en contaminants mesurées dans plusieurs puits installés le long d'une ligne centrale traversant entièrement le panache. Cette approche doit être utilisée uniquement dans le cas où le panache de contamination est stable. L'estimation de la constante de dégradation du 1^{er} ordre à partir de la relation entre la concentration et la distance entre les puits est alors possible. Ce paramètre peut être ensuite employé pour la modélisation du transport afin de connaître la distribution spatiale des contaminants dans l'aquifère (Beyer *et al.* (2006)).

Cependant, cette méthode peut être sujette à des erreurs car la ligne centrale du panache ne peut être mise en évidence par des puits de surveillance si la direction de l'écoulement des eaux souterraines est incorrecte ou si le panache de pollution serpente dans les 3 dimensions en raison des hétérogénéités à l'échelle macroscopique (Wilson *et al.* (2004)).

McNab et Dooher (1998) ont également démontré la surestimation des processus de biodégradation avec l'approche de la ligne centrale. Dans le cas d'un aquifère homogène, la dispersion transversale peut produire des profils de concentrations en polluants sur la ligne centrale du panache qui mettent en évidence la biodégradation du 1^{er} ordre. Cela peut facilement engendrer des erreurs d'interprétation. La masse de contaminants ainsi que la longueur du panache pourraient être alors largement sous-estimées.

L'étude de Bauer *et al.* (2006) a démontré que plus les hétérogénéités de l'aquifère sont élevées, plus les constantes de dégradation mesurées sont soumises à des incertitudes. Beyer *et al.* (2006) ont utilisé le concept d'aquifère virtuel afin d'évaluer l'influence de l'hétérogénéité des perméabilités, dans l'espace, sur l'estimation des constantes de dégradation et des longueurs des panaches. Cette approche a eu pour intérêt de mettre en évidence les incertitudes sur les estimations de constantes de dégradation selon le modèle cinétique du premier ordre et celui de Michaelis-Menten.

Quatre méthodes ont été employées pour l'estimation des constantes de dégradation.

La première méthode est extraite de l'équation (5.1) de transport 1D, uniquement fonction de l'advection et de la dégradation selon le modèle du premier ordre.

$$k_1 = -\frac{\nu_a}{\Delta x} \ln\left(\frac{C(x)}{C_0}\right) \quad (5.1)$$

avec ν_a , la vitesse d'écoulement des eaux souterraines [$L.T^{-1}$], C_0 la concentration à la source, $C(x)$ en fonction de la distance selon la direction de l'écoulement des eaux souterraines, λ la constante de dégradation du premier ordre [T^{-1}] et x la distance par rapport à la source [L].

La deuxième méthode nécessite une estimation de la dispersivité longitudinale α_L . L'équation (5.2) ci-après permet la simulation du transport en considérant l'advection, la dispersion longitudinale et la dégradation du premier ordre.

$$k_2 = \frac{\nu_a}{4\alpha_L} \left(\left(1 - 2\alpha_L \cdot \frac{\ln C(x)/C_0}{\Delta x} \right)^2 - 1 \right) \quad (5.2)$$

L'estimation des constantes de dégradation selon la méthode 2 a révélé des surestimations pouvant aller jusqu'à un facteur de 50. McNab et Dooher (1998) ont montré que l'estimation des constantes de dégradation avec cette méthode peut induire des erreurs si celle-ci n'est pas utilisée judicieusement. Cela peut être dû à la dispersion dans des panaches à l'équilibre ou ceux en cours de développement avant que l'équilibre ne soit atteint.

Un nombre suffisant de puits de surveillance est nécessaire pour obtenir une linéarité dans la relation $\log(\text{Concentration}) = f(\text{Distance})$; or, le nombre de puits est souvent insuffisant (McNab et Dooher (1998)).

La méthode 3 est déduite de la démarche précédente; c'est une solution analytique de l'équation de transport 2D de Domenico (1987) simulant l'extension d'un panache et de la largeur de la zone source.

Les taux estimés avec la méthode 3 semblent être légèrement plus faibles que ceux trouvés dans la méthode 2 (Beyer *et al.* (2006)).

La méthode 4 a été développée par Wilson *et al.* (2004). C'est une équation de transport où les concentrations en contaminants sont normalisées à l'aide d'un traceur conservatif non dégradé injecté dans la zone source.

Parmi les quatre méthodes exposées précédemment, c'est l'approche de Wiedemeier *et al.* (1996) (méthode 3) qui semble donner les meilleurs résultats pour les constantes de dégradation.

5.5.2 Les méthodes expérimentales de terrain pour la détermination de constantes de dégradation

Ces techniques de caractérisation peuvent être divisées en deux catégories :

- les techniques *ex situ*,
- les techniques *in situ*.

Les expérimentations *ex situ* nécessitent l'enlèvement de matériel de l'aquifère tels que des eaux souterraines ou des sédiments de la zone à étudier. L'échantillon sera par la suite transporté et analysé au laboratoire pour subir un certain nombre de tests. Ces tests comprennent, malgré tout, certains inconvénients :

- variabilité de l'échantillon non identifiable en raison d'un échantillon non représentatif,

- tests coûteux nécessitant du temps,

Les techniques *in situ* sont applicables et réalisables directement sur le terrain. Les principaux inconvénients de ces expériences sont les chemins d'écoulement préférentiels qui pourraient être générés. L'avantage principal des méthodes *in situ* par rapport aux techniques *ex situ* est leur capacité de mise en oeuvre sur plusieurs zones et ce à des profondeurs différentes ; le système est alors bien moins perturbé par des facteurs extérieurs qu'avec les techniques *ex situ*.

5.5.2.1 Les test en push-pull

Les tests en push-pull, que l'on peut également communément appeler tests de traçage réactif sur un seul puits, sont des outils utilisés pour démontrer de processus de dégradation ayant lieu dans des aquifères contaminés. Ce sont des techniques qui semblent être adaptées lorsque l'Atténuation Naturelle Contrôlée est employée comme stratégie de gestion de sites contaminés (Burbery *et al.* (2004)).

Ces tests ont été effectués, pour la première fois, par Istok *et al.* (1997), afin d'estimer le taux de respiration microbien. Cette technique a été expérimentée dans plusieurs environnements redox différents, dont la respiration aérobie, la dénitrification, la sulfato-réduction et la méthanogénèse (Istok *et al.* (1997)).

Principe d'un test en push-pull

Cette opération consiste à injecter une solution "test" dans un puits de surveillance. Le mélange eau souterraine/solution test est ensuite extrait par pompage dans le même puits où l'injection a été effectuée. Durant l'injection, la solution s'écoule radialement à l'extérieur du tubage du puits, à travers la crépine, le massif filtrant (s'il est présent) et la zone saturée. La figure 5.2 ci-après illustre le processus d'injection. La composition de la solution test est fonction de la nature de l'expérience. En général, la solution est constituée d'un traceur et d'un ou de plusieurs solutés réactifs afin d'évaluer une activité microbienne spécifique.

L'emploi d'un traceur permet la quantification des pertes de solutés en raison des processus physiques d'advection, de dispersion et de diffusion (Istok *et al.* (1997)) alors que les solutés réactifs sont utilisés pour les mesures d'activités microbiennes.

Durant la phase d'extraction, l'écoulement est inversé et le mélange eau souterraine/solution test s'écoule radialement à l'intérieur du puits ; la figure 5.3 ci-après illustre le phénomène.

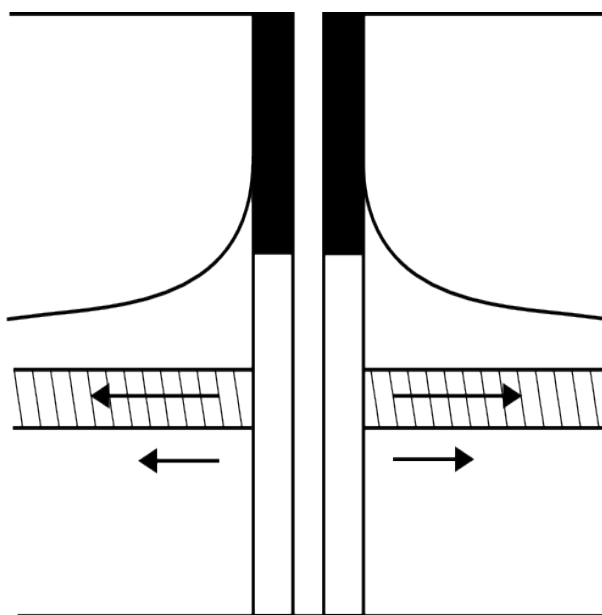


FIGURE 5.2 – Etape d'injection lors d'un test push-pull (Source : Istok *et al.* (1997))

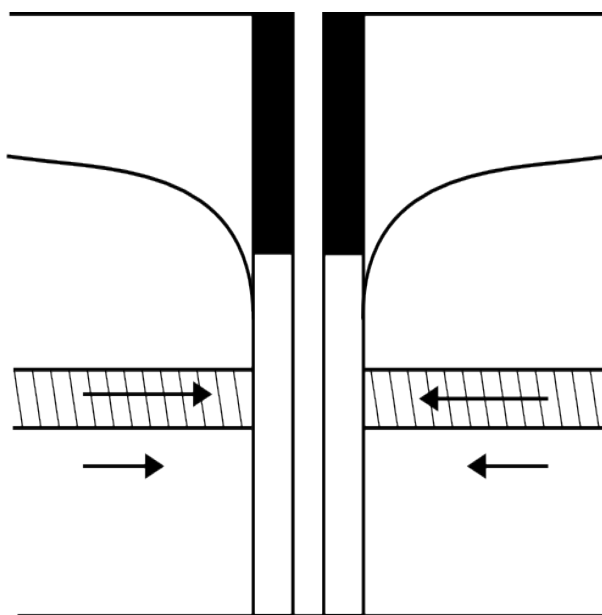


FIGURE 5.3 – Etape d'extraction lors d'un test push-pull (Source : Istok *et al.* (1997))

Globalement, les hypothèses admises lors d'un test en push-pull sont d'après Haggerty *et al.* (1998) :

- les traceurs injectés sont complètement et instantanément mélangés dans l'aquifère,
- les traceurs réactifs et non réactifs peuvent être retardés à cause des phénomènes de sorption,

- le système est considéré comme un réacteur parfaitement agité où les taux de dégradation sont distribués uniformément temporellement et spatialement.

Inconvénients des tests push-pull

Le test push-pull a cependant révélé plusieurs inconvénients de taille. En effet, Burbery *et al.* (2004) ont démontré que :

- les tests en push-pull sont inadaptés lorsque la vitesse d'écoulement des eaux souterraines est forte,
- l'hypothèse d'un réacteur parfaitement agité est fautive dans certains cas,
- les modèles cinétiques d'ordre 0 et 1 ne permettent pas d'estimer les constantes de dégradation à partir des expérimentations en push-pull dans des aquifères sulfato-réducteurs.

Dans le cas d'expérimentations ayant lieu dans des conditions fortement réductrices, un temps de séjour suffisamment important doit être pris en compte, du fait de la lenteur des processus microbiens anaérobies tels que la sulfato-réduction.

5.5.2.2 Le test d'écoulement en dipôle

Le test d'écoulement en dipôle ressemble au test dans un seul puits ; la différence entre les deux techniques réside en l'utilisation de packers gonflables dans des puits pour l'isolation de chambres. Les chambres sont par la suite employées pour la circulation d'eaux souterraines dans le sous-sol, créant ainsi un effet dipôle (Kabala (1993)).

Cette technique a été appliquée dans le cadre d'identifications de caractéristiques de sorption et de processus de biodégradation (Reiha (2006)). Cette expérience a été baptisée "Test de Traçage Réactif d'Ecoulement en Dipole". Le dispositif comprend trois packers gonflables pour l'isolation de deux chambres dans un seul puits. Plusieurs pompes à la surface du sol permettent l'injection d'eau dans la chambre d'injection isolée (source) alors que simultanément de l'eau est extraite de la chambre d'extraction (sink).

Lorsque la pression entre la chambre d'injection et la chambre d'extraction est stabilisée, ce qui indique un écoulement en dipôle à l'équilibre, plusieurs traceurs réactifs et non réactifs sont injectés dans la solution d'injection.

Les traceurs peuvent être injectés selon une période définie (injection pulsée) ou selon une période étendue dans le temps (mode continu), ce qui dépend des caractéristiques de l'aquifère à mesurer.

Pour déterminer les propriétés de l'aquifère, les courbes de traçage, obtenues à partir de ce test, doivent être utilisées pour la calibration d'un modèle.

5.5.2.3 Conclusion

La détermination des constantes de dégradation de polluants dans les eaux souterraines est une opération délicate et sujette à de nombreuses incertitudes (Bauer *et al.* (2006), Beyer *et al.* (2006), McNab et Doohar (1998), Wilson *et al.* (1994)). Cela s'explique par les différents degrés d'hétérogénéité du sous-sol qui peuvent être rencontrés dans les aquifères.

Chapitre 6

Modélisation des panaches de solvants chlorés

Sommaire

6.1	Généralités	102
6.2	Le modèle conceptuel	102
6.3	Les modèles couramment employés dans le cadre de l'Atténuation Naturelle	103
6.4	La description des différents modèles	105
6.5	Choix de notre modèle	113
6.6	Le code géochimique Phreeqc	113

6.1 Généralités

La mise en place du processus d'Atténuation Naturelle sur un site contaminé en chloroéthènes est régie par un grand nombre de processus physiques, chimiques et biologiques. La modélisation mathématique est de plus en plus utilisée comme outil pour l'évaluation et la prédiction de l'Atténuation Naturelle à l'échelle réelle. Ces modèles peuvent être employés pour l'estimation des bilans de masse, de la durée requise pour une remédiation complète ou des niveaux d'exposition dans des zones sensibles.

La modélisation nécessite dans un premier temps l'élaboration d'un modèle conceptuel.

6.2 Le modèle conceptuel

Un modèle conceptuel est une représentation qualitative d'un système de transport mettant en évidence les sources de contamination connues ou probables, les mécanismes de libération des polluants ainsi que leur transport et leur devenir dans le sous-sol. Ce modèle conceptuel permet par la suite de fournir une base pour l'analyse systématique de l'étendue spatiale et temporelle des processus régissant l'Atténuation Naturelle sur le site.

Un modèle conceptuel est une série d'approximations sur les conditions aux limites, la distribution de la conductivité hydraulique, les paramètres influençant le transport et l'écoulement. La modélisation de l'Atténuation Naturelle doit être développée suivant les trois points ci-dessous :

- l'écoulement des eaux souterraines,
- le transport de contaminants,
- les réactions biochimiques.

Différents travaux menés par l'ADEME ont été conduits à propos du choix d'un outil de calcul, en particulier le programme de recherche MACAOH (Côme *et al.* (2006)). Trois étapes sont distinguées. La première étape consiste à déterminer les fonctionnalités dont nous avons besoin pour le modèle physique. Cela nécessite l'étude de l'écoulement des phases présentes ainsi que du transport des composés organo-chlorés. Notre étude porte en effet sur un panache de composés organo-chlorés dissous et par conséquent sur la phase aqueuse. Au sujet du transport de solutés, trois processus peuvent être modélisés : la dissolution, la volatilisation et la biodégradation. Or, dans notre étude, nous nous intéressons essentiellement aux problématiques liées à la biodégradation. Notre intérêt serait alors d'étudier l'écoulement monophasique aqueux ainsi que la biodégradation, ce qui constitue la deuxième étape. Enfin, le choix de l'outil de calcul constitue la dernière étape considérée dans le protocole MACAOH. La partie suivante évoque les différents outils de calcul qui ont été développés ces dernières années.

6.3 Les modèles couramment employés dans le cadre de l'Atténuation Naturelle

Plusieurs modèles pour simuler la biodégradation des solvants chlorés en zone saturée sont disponibles. La plupart de ces modèles sont téléchargeables gratuitement sur internet. Le choix du modèle est une étape cruciale pour la prédiction du devenir du panache de contamination. Le tableau 6.1 ci-après présente la plupart des modèles analytiques et numériques employés dans le cadre de l'Atténuation Naturelle.

Modèle	Développeur	Discretisation employée	Applications principales	Disponibilité	Références
Bio3d	Université de Waterloo	Différences finies	Recherche transport 3D (A.N.)	?	Schirmer <i>et al.</i> (2000)
Biochlor 2.2	US-EPA	Solution analytique de Domenico	Transport 2D (A. N.)	Gratuit (http://www.epa.gov/ahazvuc/csmos/model/biochlor.html)	(Aziz et Newell (2000))
MT3DMS 5.2	S. S. Papadopoulos et Associates, Inc.	Différences finies	Transport 3D	Gratuit (http://hydro.geo.ui.edu/mt3d/)	Zheng et Wang (1998)
NAS	Université de Virginie, USGS, NAVFAC	-	Estimations de temps de remédiation et de réduction de sources de pollution	Gratuit (http://www.nas.cce.vt.edu/index.php)	Chapelle <i>et al.</i> (2003a)
Phast	USGS	Différences finies	Transport réactif 3D, Etude de la contamination des eaux souterraines	Gratuit (http://www-bri.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phast/)	Parkhurst <i>et al.</i> (2004)
PHT3D	H Prommer (CSIRO Land and Water Australia) et V Post (VU Amsterdam)	Différences finies	Transport 3D, Devenir de composés organiques dans le sous-sol	Gratuit (http://www.ph3d.org/)	Prommer <i>et al.</i> (2002)
RT3D	USGS	Différences finies	Transport réactif 3D A. N.	Gratuit (http://biopro-cess.pnl.gov/rt3d.htm)	Clement <i>et al.</i> (1997)
SEAM3D	Institut Polytechnique de Virginie	Différences finies	Transport réactif 3D, Biotransformations séquentielles aérobies et anaérobies	Interface graphique GMS payante	Waddill et Widdowson (1998)
TBC	R Therrien et W Schäfer (Université de Kassel)	Eléments finis, différences finies	Simulation de réactions (bio)chimiques en zone saturée	Gratuit (http://www.ifu.ethz.ch/publications/software/tbc/index_EN)	Schäfer <i>et al.</i> (1998)
VisualRFlow	Olivier ATTEIA (Institut EGID)	Semi-Analytique	A.N. de composés organiques	Gratuit (http://perso.egid.u-bordeaux3.fr/atteia/VisualRflow/)	Atteia (2006)

TABLE 6.1 – Revue bibliographique des codes de calcul les plus utilisés pour la modélisation de l'A.N. dans des sites contaminés en solvants chlorés

Il ressort du tableau 6.1 que plusieurs modèles peuvent être utilisés pour simuler l'évolution d'un panache de pollution par des solvants chlorés. Nous allons dans la suite de ce chapitre tenter de mettre en avant les modèles qui semblent les plus adaptés à l'estimation de cinétiques de dégradation à l'échelle du site.

6.4 La description des différents modèles

6.4.1 Le modèle TBC (Transport, Biochemistry, Chemistry) (Schäfer *et al.* (1998))

Ce modèle est employé dans le cas du transport monophasique 3D de polluants en zone saturée. Quatre compartiments indépendants sont les bases de ce modèle : une biophase, la phase de NAPL's, l'eau porale mobile ainsi que la matrice solide de l'aquifère.

La dégradation de la matière organique par voie microbienne peut être simulée ; la croissance des micro-organismes étant régie selon le modèle cinétique de Monod.

Le consortium bactérien est considéré comme une phase biologique immobile ou biofilm ; c'est dans cette phase que les réactions biochimiques sont simulées.

Ce modèle est utilisé essentiellement pour des études de bioremédiation *in situ* à des échelles de laboratoire et à des échelles réelles. C'est un outil très utilisé par des universitaires allemands.

6.4.2 Le modèle Biochlor

Biochlor est un modèle analytique de transport monophasique 2D ou 3D, imbriqué dans une interface Excel. Le transport est simulé selon une solution analytique de Domenico (Domenico (1987)). L'écoulement des eaux souterraines est supposé homogène et isotrope dans l'aquifère étudié. De plus, la diffusion moléculaire est négligée.

Les différents processus pouvant être modélisés sont l'advection 1D, la dispersion 3D, l'adsorption selon le modèle linéaire ainsi que la déchloration réductrice complète des chloroéthènes selon le modèle cinétique d'ordre 1.

Trois scénarios, pour le transport de solutés, peuvent être simulés avec Biochlor :

- le transport sans dégradation,
- le transport avec biotransformation selon un modèle cinétique du premier ordre,
- le transport avec biodégradation du premier ordre dans 2 zones réactives différentes.

Ce modèle atteint rapidement ses limites, particulièrement au niveau de l'écoulement des eaux souterraines qui reste très simplifié. Biochlor est inadapté lors de simulations de pompage, où l'écoulement des eaux souterraines devient beaucoup plus compliqué.

6.4.3 Le modèle Phast

Le modèle Phast est une combinaison du modèle HST3D et de Phreeqc pour la simulation d'environnements géochimiques. Avec cette combinaison de modèles, de nombreuses réactions à l'équilibre, limitées par la cinétique chimique, peuvent être simulées. HST3D est employé pour la simulation de l'écoulement et du transport. Avec Phast, la modélisation se déroule selon les trois étapes suivantes :

- modélisation des vitesses d'écoulement,
- modélisation du transport de solutés,
- modélisation des réactions géochimiques.

Phast peut être employé pour modéliser la biodégradation selon différentes échelles : du laboratoire (colonnes de dégradation) à des simulations plus globales (zone locale voire régionale).

La modélisation de l'écoulement peut être réalisée à l'état d'équilibre ou selon un régime transitoire. De plus, Phast ne traite que les écoulements monophasiques en zone saturée.

Un grand nombre de réactions chimiques peuvent être simulées avec Phreeqc, dont :

- l'équilibre entre une phase aqueuse et des minéraux,
- la complexation de surface,
- des échanges d'ions,
- des réactions en phase solide gazeuse.

Phast est plutôt utilisé en recherche universitaire comme modèle géochimique et de transport réactif dans les aquifères. Son inconvénient majeur est sa lenteur au niveau du temps de calcul, qui rend son utilisation contraignante.

6.4.4 Les modèles MT3D et MT3DMS

MT3D est un modèle permettant la simulation du transport monophasique de solutés 3D de l'advection, de la dispersion et de réactions biochimiques de contaminants dans les eaux souterraines. Sa structure est telle que la simulation du transport de plusieurs composés est possible indépendamment ou simultanément.

C'est un modèle qui nécessite le modèle d'écoulement des eaux souterraines selon la méthode des différences finies, Modflow. Plusieurs options de résolution sont disponibles avec MT3D ; dont la méthode des caractéristiques, la méthode modifiée des caractéristiques, une hybridation des deux méthodes et la méthode standard des différences finies.

MT3D peut être employé pour la simulation des variations de concentration en espèces simples miscibles dans les eaux souterraines sous l'effet de l'advection, la dispersion et de réactions chimiques simples

d'ordre 1 réversibles ou non avec des conditions limites différentes et des sources externes. MT3DMS est une extension de MT3D, doté de fonctionnalités supplémentaires :

- un solveur efficace pour éliminer les contraintes de stabilité sur le pas de temps du transport,
- des options pour prendre en compte la sorption non équilibrée et le transport de masse advectif-diffusif.
- un programme multi-espèces pouvant inclure d'autres réactions géochimiques et biologiques.

En terme d'application, ce modèle peut être employé sur des couches d'aquifères confinés ou non. Il permet de simuler l'influence du transport de solutés en présence de sources externes telles que des puits, des drains, des rivières, des recharges par voie aérienne ou par évapotranspiration. Les deux modèles sont très utilisés pour la modélisation de l'A.N. dans les aquifères contaminés.

6.4.5 Le modèle RT3D

Le modèle RT3D est employé pour simuler le transport réactif 3D de contaminants dans les eaux souterraines. Le code est basé sur la version 1997 de MT3D et a des capacités plus importantes, en particulier sur les réactions biochimiques. Le modèle peut prendre en compte des espèces aqueuses et sorbées multiples avec un schéma de réaction directement défini par l'utilisateur (Clement *et al.* (1997)).

C'est un modèle bien adapté pour l'évaluation de l'Atténuation Naturelle ou d'une stratégie active de remédiation. Il est constitué de 7 modules préprogrammés ; les trois premiers modules concernent les BTEX. Les autres modules sont détaillés selon les points suivants :

- le module 4 sert à modéliser les réactions de sorption et le transfert de masse. Deux paramètres sont utilisés pour le fonctionnement de ce paquet : le coefficient de transfert de masse et le coefficient de partage linéaire.
- le module 5 concerne la cinétique chimique et en particulier les cinétiques doubles de Monod. Des réactions entre un donneur et un accepteur d'électrons, catalysées par des bactéries, se développant dans une phase aqueuse et une phase solide, peuvent être modélisées.
- le module 6 permet de simuler les biodégradations simultanées de plus de quatre substances. La modélisation de la dégradation du PCE en sous-produits en conditions anaérobies est alors possible. Cela nécessite la connaissance de toutes les constantes de dégradation du premier ordre pour chaque composé et les coefficients stoechiométriques. Le modèle ne prend pas en compte les cinétiques limitées par les réactifs.
- le module 7 est utilisé pour quantifier les mécanismes aérobie et anaérobie de biodégradation du PCE et de ses sous-produits dans Visual Modflow.

6.4.6 Le modèle BioRedox

Le modèle BioRedox est un modèle de transport de solutés multicomposés 3D. C'est un outil permettant la simulation de la biodégradation de composés organiques et la réduction d'accepteurs d'électrons inorganiques dans les eaux souterraines. Il est également capable de représenter la biodégradation séquentielle d'hydrocarbures aliphatiques chlorés en fonction de l'environnement redox. Il est possible d'employer des modèles cinétiques de réactions limitées par des substrats.

Il est également possible avec BioRedox de simuler le devenir et le transport de solutés en phase aqueuse ainsi que les interactions entre les solutés et les phases minérales comme les oxyhydroxydes de fer et de manganèse.

Les processus pouvant être simulés par BioRedox sont l'advection, la dispersion mécanique, la sorption (linéaire ou non), les réactions biochimiques séquentielles supposées à l'équilibre ou selon le modèle cinétique d'ordre 1 (possibilité d'inclure des mécanismes de cométabolisme ou d'oxydation directe), la formation de sous-produits halogénés durant la dégradation de substrats halogénés et les réactions d'oxydoréduction couplées entre les divers donneurs et accepteurs d'électrons.

Aucune application de ce modèle pour des problématiques de bioremédiation de sites contaminés en solvants chlorés n'a été recensée dans la littérature.

6.4.7 Le modèle Bio3d

Le modèle Bio3d permet de simuler l'écoulement advectif-dispersif et la biodégradation de composés organiques. La biodégradation peut être modélisée en présence d'un accepteur d'électrons en fonction de la croissance et du déclin d'une population bactérienne fixée dans un système stable, saturé et à l'équilibre.

Cet outil est essentiellement employé en recherche. Dans l'étude de Schirmer *et al.* (2000), des paramètres, ayant une influence sur la biodégradation, ont été mesurés sur 3 échelles d'observation différentes : les échelles micro, méso et macro. Le modèle a été utilisé pour confirmer si ces paramètres peuvent être appliqués à une échelle réelle.

6.4.8 Le modèle NAS (Natural Attenuation Software)

Le modèle NAS permet de simuler le transport réactif multi-espèces 3D en zone saturée. Des environnements géochimiques complexes peuvent être modélisés ; en fonction du pH, du potentiel redox ou des interactions avec la roche-mère. Il est également possible de mettre en relation la croissance microbienne ainsi que la dissolution de phases de NAPL.

Ce modèle peut être employé dans diverses applications : le devenir de contaminants organiques (hydrocarbures pétroliers ou solvants chlorés) dans des conditions redox définies ainsi que la remédiation *in situ* des eaux souterraines dans des zones réactives définies.

Ce modèle est relativement peu utilisé, seules quelques études effectuées par l'USGS (United States Geological Survey), dont celle de Chapelle *et al.* (2003b), ont été réalisées.

6.4.9 Le modèle Seam3d

C'est un modèle permettant la simulation du transport de multiples solutés en 3D dans un sous-sol hétérogène et anisotrope. Plusieurs types de solutés peuvent être incorporés dans ce modèle : des nutriments, des substrats biodégradables, des produits de dégradation, des accepteurs d'électrons ainsi que des sous-produits de dégradation.

La biodégradation suit le modèle de Monod pour les cinétiques chimiques des réactions simulées. Le modèle est capable de prendre en compte les influences des accepteurs d'électrons, la disponibilité des nutriments, l'inhibition ainsi que les concentrations seuil. Les croissances microbiennes sont possibles uniquement lorsque les teneurs en substrats sont suffisantes pour favoriser le doublement du nombre de cellules bactériennes. De plus, la production de biomasse et le taux maximum spécifique d'utilisation du substrat V^{max} sont constants durant les simulations. La modélisation de la consommation des accepteurs d'électrons suivants est également possible : oxygène, nitrates, Mn(IV), Fe(III), sulfates, CO₂.

Le modèle Seam3d nécessite ModFlow et peut supporter plusieurs types d'aquifères différents, des conditions limites et des couches d'épaisseur variable. Des concentrations spécifiques ou des limites dans les flux de masse peuvent être également modifiées. Une option différence finie existe, supposant une masse conservatrice, du fait que les constituants sont utilisés ou formés durant la biodégradation.

Sur chaque étape temporelle du transport, Seam3d est capable de calculer les variations de concentration dues à l'advection, la dispersion et aux sources.

L'étude de Widdowson (2004) a porté sur la modélisation de la distribution des TEAP dans un aquifère contaminé en TCE. Cela a montré que la prise en compte de ces distributions spatiales et temporelles est une bonne approche pour la quantification des diminutions de la taille de la zone source sur les variations spatiales des conditions redox dans l'aquifère.

6.4.10 Le modèle Pht3d

Le modèle Pht3d permet la simulation du transport réactif multi-espèces 3D en zone saturée. Celui-ci est en fait la combinaison entre MT3DMS et le modèle géochimique Phreeqc-2 (Parkhurst et Appelo

(1999)), comprenant des modules de réactions complémentaires pour des processus spécifiques contrôlés par la cinétique comme la biodégradation et la dissolution de NAPL's. Des problèmes géochimiques complexes peuvent être simulés, en particulier le transport et les réactions incluant les ions majeurs, le pH, le potentiel d'oxydoréduction et les interactions entre l'eau et la matrice solide de l'aquifère.

Plusieurs modèles de cinétiques de réactions peuvent être utilisés avec Phreeqc-2.

Ainsi, la simulation du devenir d'une contamination par des solvants chlorés ou des hydrocarbures pétroliers, avec une composante de biodégradation contrôlée par des mécanismes redox, est possible.

Une étude de Prommer *et al.* (2002), portant sur des expérimentations numériques de transport réactif et non-réactif, a montré que, sur un site contaminé par des hydrocarbures pétroliers, les variations temporelles de l'écoulement des eaux souterraines affectent les constantes de biodégradation. Pht3d est utilisé pour la simulation de l'écoulement et du transport réactif de polluants très variés comme des éléments métalliques, des radionucléides ou des composés organiques volatils (Bauer *et al.* (2009), Prommer *et al.* (2002)).

6.4.11 Le modèle VisualRFlow

Le modèle VisualRFlow est un logiciel qui permet la simulation de l'écoulement, du transport et des réactions gouvernées par la cinétique chimique dans des aquifères, et ce uniquement en zone saturée. Les différentes fonctionnalités du logiciel et ses limites sont énumérées dans le tableau 6.2 ci-après.

6.4.11.1 Les principes de base

La simulation de l'écoulement est réalisée sur la base du code ModFlow2000, version 1.10 (Harbaugh *et al.* (2000)).

Les tubes de flux sont employés pour la simulation du transport. Le principe de cette méthode est de calculer la position de particules qui délimitent des tubes n'échangeant pas de matière avec leurs voisins. Chaque tube est par la suite traité indépendamment l'un de l'autre. Les effets de la dispersivité longitudinale et transversale sont estimés à l'aide d'une référence : la solution analytique pour un cas homogène (cf chapitre 2).

Le modèle VisualRFlow est utilisé pour les phases de calage des zones de perméabilité, des dispersivités et des constantes cinétiques. L'emploi de codes plus complexes comme RT3D ou Phast est alors préconisé pour acquérir des résultats précis après l'étape de calage.

	Potentialités	Fonctions non disponibles
Ecoulement	Modélisation 2D de l'écoulement en différences finies, grille modifiable en conservant les données originales	Ecoulement 3D, grilles variables, limites complexes (drainance, conductance...)
Transport	Transport de traceur et d'espèces dissoutes, facteur de retard, isotherme d'adsorption linéaire, dispersivités longitudinales et transversales variables	Isothermes d'adsorption plus complexes
Réactions	Atténuation Naturelle des BTEX et des solvants chlorés, réactions instantanées ou selon le modèle cinétique du premier ordre	Espèces fixées ou solides
Autres	Visualisation avec des contours, des images, des trajectoires de particules ou de vecteurs (flux) ; couplage avec RT3D ou PHT3D	

TABLE 6.2 – Les potentialités et limites du logiciel VisualRFlow

6.4.11.2 La modélisation du transport

La source de pollution est une ligne verticale où les concentrations sont constantes. Une échelle à 2 dimensions est considérée. En employant une vitesse homogène d'écoulement des eaux souterraines, le terme de transport d'une espèce conservative est définie selon l'équation (6.1) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\nu \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + D_x \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_y \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad (6.1)$$

où ν est la vitesse de pores orientée selon l'axe des x, D_x et D_y sont les dispersivités longitudinales et transversales.

Dans VisualRFlow, la simulation du transport est basée sur la solution analytique de Cleary et Ungs (1978), pour une source de largeur notée $2a$, dans un plan où tous les paramètres sont homogènes. L'équation (6.2) décrit ce phénomène :

$$C(x, y, t) = \frac{C_0 \cdot x}{2\sqrt{\pi \cdot D_l}} \int_t^0 \exp\left(-\lambda - \frac{v^2}{4D_l t}\right) t^{-\frac{3}{2}} \cdot \left[erf\left(\frac{a-y}{2D_l t}\right) + erf\left(\frac{a+y}{2D_l t}\right)\right] \cdot dt \quad (6.2)$$

où v est la vitesse d'écoulement des eaux souterraines, D_l et D_T sont, respectivement, les dispersivités longitudinales et transversales, C_0 est la concentration à la source centrée sur $(x, y) = (0, 0)$ dans un système de coordonnées cartésiennes.

Cette solution peut s'appliquer dans un environnement hétérogène similaire à celle décrite par Craig et Heidlauf (2009). Ces derniers ont adapté la solution analytique sur une grille déformée par l'écoulement. Cette grille a été acquise par une série de particules équidistantes implantées dans l'écoulement, sur une ligne contenant la ligne source. Ainsi, l'adaptation tient compte du temps de déplacement des particules.

6.4.11.3 La modélisation des réactions en chaîne

La modélisation de la biodégradation emploie une extension du principe de superposition décrite par Atteia (2006). Les solvants chlorés sont dégradés séquentiellement en conditions fortement réductrices : le PCE est converti en TCE puis majoritairement en cis-1,2-DCE, en CV puis finalement en Ethylène. Les intermédiaires de réactions sont donc soumis à la formation et à la production de sous-produits. L'approche de VisualRFlow est basée sur celle de Bioscreen (US-EPA (1996)), où les concentrations résultant d'une réaction instantanée peuvent être obtenues par soustraction des concentrations des réactifs pris indépendamment l'un de l'autre. Ce principe est développé également pour la séquence des accepteurs d'électrons (oxygène, nitrates, sulfates, CO₂). De plus, en prenant soin d'ordonner correctement les réactions, il est possible de combiner des réactions instantanées et des réactions régies par la cinétique chimique. La production d'hydrogène peut donc être simulée au cœur d'un panache. Pour les solvants chlorés, cela est formulé comme une série de 4 substances (C₁, C₂, C₃ et C₄ respectivement pour le PCE, le TCE, le DCE et le CV). Les équations (6.3), (6.4) et (6.5) décrivent les expressions cinétiques pour chacun des composés :

$$C_1(x, y) = C_1^0 \cdot D(x, y, k_1) \quad (6.3)$$

$$C_2(x, y) = aO_2 \cdot D(x, y, k_2) - p_{21} \cdot C_1(x, y) \quad (6.4)$$

$$C_3(x, y) = aO_3 \cdot D(x, y, k_2) - p_{32} \cdot C_2(x, y) - p_{31} \cdot C_1(x, y) \quad (6.5)$$

avec $p_{21} = \frac{k_1}{k_1 - k_2}$, $p_{32} = \frac{k_2}{k_2 - k_3}$, $p_{31} = \frac{k_1 \cdot k_2}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)}$, $aO_2 = C_2^0 + p_{21} C_1^0$ et C₀ la concentration dans la zone source

et $aO_3 = C_3^0 + p_{32} C_2^0 + p_{31} C_1^0$

et D_{x,y,k} la solution de Domenico pour une substance dégradée selon un modèle cinétique d'ordre 1.

Cette méthode est valide uniquement si les réactions de dégradation se produisent et par conséquent si des donneurs d'électrons sont présents. Au contraire, si certaines zones sont dépourvues de donneurs d'électrons, la dégradation est impossible.

6.5 Choix de notre modèle

Le choix du modèle que nous allons utiliser pour l'estimation des cinétiques de dégradation va s'appuyer sur ses capacités à :

- modéliser un panache de composés organochlorés dissous comme les chloroéthènes,
- simuler le panache en 2 dimensions,
- estimer les cinétiques de dégradation selon un modèle cinétique contraint par les conditions géochimiques locales, comme dans les autres échelles d'observation développées dans ce travail,
- prendre en compte des phénomènes physiques importants pour l'Atténuation Naturelle comme la dispersion, l'adsorption.

Globalement, la plupart des modèles qui ont été cités dans le tableau 6.1 sont capables de simuler la biodégradation des solvants chlorés selon le modèle du premier ordre.

Seuls, quelques modèles comme Biochlor ou Biomoc sont employés pour des calculs relativement simplifiés dans un milieu homogène. Tous les autres codes peuvent être utilisés pour simuler le devenir d'un panache de contamination en solvants chlorés à l'échelle 2D ou 3D.

Les principaux critères de choix du modèle concernent la manière de prendre en compte la déchloration réductrice des chloroéthènes. En effet, il est nécessaire que la biodégradation de ces solvants chlorés soit séquentielle et que successivement, le PCE puisse être converti en TCE, puis en DCE, en CV et finalement en Ethylène. Nous allons négliger l'implication des isomères du dichloroéthène, le trans-1,2-DCE et le 1,1-DCE qui ont peu d'influence sur la biodégradation à l'échelle de notre site d'étude.

Les conditions redox sont très importantes car nous avons pu remarquer que la dégradation biologique des solvants chlorés pouvait être effective en conditions méthanogènes, ferro-réductrices ou sulfato-réductrices (Major *et al.* (1991), Weaver *et al.* (1995), Wilson *et al.* (1996)). Le modèle doit comporter des modules ou des options incluant des informations sur les environnements redox.

6.6 Le code géochimique Phreeqc

Le logiciel de modélisation Phreeqc est très utilisé dans l'étude des processus géochimiques ayant lieu dans les environnements aquatiques (Parkhurst et Appelo (1999)). Ce code permet, notamment, de simu-

ler les processus et réactions géochimiques suivantes :

- mélange d'eaux,
- réactions irréversibles en solution,
- dissolution et précipitation de phases solides,
- précipitation de phases minérales et amorphes d'après la chimie d'une solution dans des conditions d'oxydoréduction spécifiques.

Les potentialités de ce modèle sont relativement intéressantes car nous pouvons définir un très grand nombre de réactions dans un seul fichier, qui est lancé au début des simulations. De plus, ce modèle est capable de simuler le transport de substances chimiques dans une colonne 1D.

6.6.1 Les approches thermodynamiques et cinétiques

Le modèle Phreeqc est facile à mettre en oeuvre. En particulier, il est relativement aisé de pouvoir modifier les diverses bases de données disponibles permettant de déclarer, entre autres, les réactions chimiques, les phases solides ou gazeuses. Il suffit seulement de connaître les grandeurs thermodynamiques et en particulier l'enthalpie libre de la réaction, qui, en général, peut être retrouvée dans la littérature. En effet, sur Phreeqc, les réactions chimiques sont définies suivant le $\log K$, K étant la constante d'équilibre de la réaction. Cette dernière peut être déterminée par le calcul.

6.6.2 Les approches cinétiques

Il a été souvent démontré que des substances organiques ou d'autres réactifs ne réagissent pas à l'équilibre, aussi bien durant le temps de l'expérience ou de la période modélisée.

Il est admis que des constantes cinétiques pour des réactions chimiques ont été déterminées dans des conditions très variées, de température ou de composition chimique. En général, différentes expressions cinétiques sont employées pour le calage des constantes cinétiques observées et cela est souvent compliqué de sélectionner les équations adaptées. Phreeqc permet, à partir du langage BASIC, de définir soi-même, dans le fichier d'entrée, les équations relatives aux cinétiques des réactions à modéliser.

Les expressions cinétiques sont ensuite intégrées dans un intervalle de temps défini.

Le module KINETICS permet de définir les différentes réactions chimiques à modéliser ainsi que leur stoechiométries. Le module RATES est utilisé pour définir les équations relatives aux cinétiques des réactions.

6.6.3 Le transport 1D

Phreeqc est capable de simuler les processus régissant le transport 1D, comme la diffusion, l'advection et en particulier le couplage advection-dispersion, selon l'équation (6.6) ci-après.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + D_L \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial q}{\partial t} \quad (6.6)$$

Cette équation de transport est résolue à l'aide d'un schéma clair de différences finies. Le terme d'interactions chimiques $\frac{\partial q}{\partial t}$ est calculé pour chaque élément chimique, à partir de chaque étape de transport pour chaque intervalle de temps. Ce terme est en fait la somme des constantes de réactions équilibrées et non équilibrées.

Dans un premier temps, le transport advectif est calculé. Puis, toutes les réactions chimiques contrôlées par l'équilibre et les cinétiques, sont simulées. Ensuite, le transport dispersif est déterminé. Enfin, les réactions chimiques, contrôlées par l'équilibre et les cinétiques, sont à nouveau estimées.

Deuxième partie

Matériel et méthodes

Chapitre 7

Quantification des solvants chlorés en phase aqueuse

Sommaire

7.1	Protocole de dosage des solvants chlorés dans une matrice aqueuse	118
7.2	Détermination des concentrations en solvants chlorés par le calcul .	121
7.3	Préparations des solutions étalons	122
7.4	Courbes d'étalonnage pour les 6 solvants chlorés	125
7.5	Performances analytiques	125

Les méthodes chromatographiques sont des techniques très sensibles, fiables, reproductibles, rapides et relativement simples à mettre en oeuvre. C'est pour cela que nous avons opté pour la chromatographie en phase gazeuse pour la détermination des concentrations en solvants chlorés dans l'eau.

Le dosage des solvants chlorés par chromatographie en phase gazeuse dans une matrice aqueuse nécessite une étape de préconcentration (Golfinopoulos *et al.* (2001)). Les techniques les plus utilisées pour la préconcentration des composés organiques volatils en phase aqueuse sont le Purge-and-Trap (PT), la méthode par espace de tête statique et la micro-extraction en phase solide (Hino *et al.* (1996)). Parmi ces trois techniques, nous avons choisi la méthode par espace de tête statique.

Cette technique a été sélectionnée de part sa facilité d'utilisation. Un détecteur FID (Flame Ionisation Detector) est adapté pour la technique par espace de tête statique. Selon Schäfer *et al.* (2003), la chromatographie en phase gazeuse avec une détection par FID permet la quantification du TCE, des isomères du DCE et du CV avec des limites de détection relativement faibles (entre 3 et 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$). Ces valeurs de limites de détection sont suffisantes pour les études que nous avons à mener.

7.1 Protocole de dosage des solvants chlorés dans une matrice aqueuse

7.1.1 La préconcentration à l'aide de la technique par espace de tête statique

Le chromatographe en phase gazeuse utilisé dans ce travail est de type Varian CP3800 et le passeur d'échantillons de type Combipal.

La première étape de l'analyse consiste à transférer l'échantillon aqueux dans un flacon en verre spécialement dédié à l'analyse par chromatographie gazeuse en espace de tête. Ces flacons en verre, de 10 ou 20 mL, sont spécialement adaptés pour être placés directement dans le passeur d'échantillons CombiPal. Au préalable, chaque flacon est purgé par de l'Azote ultrapur (Air Liquide, ALPHAGAZ 1 He) afin de chasser l'oxygène. Puis, chaque flacon est fermé avec un bouchon à vis magnétique équipé d'un septum silicone/PTFE (Fisherbrand).

L'échantillon aqueux est dans un premier temps prélevé à l'aide d'une seringue stérilisée adaptée au volume à extraire. Celui-ci est ensuite transféré le plus rapidement possible dans le flacon, qui est aussitôt fermé par un bouchon. Cela constitue la première étape de l'analyse des solvants chlorés en phase aqueuse.

Tous les flacons sont ensuite disposés dans le passeur d'échantillons, qui est lui-même placé sur le chromatographe. La deuxième étape de l'analyse de ces échantillons aqueux consiste à chauffer l'échantillon aqueux à une température de 40°C.

Les Composés Organiques Volatils (COV) ont des propriétés chimiques spécifiques ; en effet, le chauffage d'un flacon contenant un mélange aqueux de COV favorise le transfert de ces COV vers la phase gazeuse. Un équilibre est alors créé entre la phase aqueuse et la phase organique de l'échantillon. La relation entre les concentrations en phase gazeuse et en phase aqueuse est appelée loi de Henry, qui est définie dans la suite de ce chapitre par l'Equation 7.3.

La troisième étape de l'analyse par chromatographie par espace de tête consiste à injecter une aliquote de la phase gazeuse du flacon dans le chromatographe. Une seringue d'injection, faisant partie intégrante du passeur automatique d'échantillons, est utilisée pour percer le septum PTFE/silicone et prélever un volume connu de gaz.

7.1.2 Description du matériel analytique

La chromatographie est une technique très largement utilisée pour la séparation et la quantification des différents constituants d'un mélange. La figure 7.1 ci-dessous décrit brièvement les différents composants importants en chromatographie en phase gazeuse.

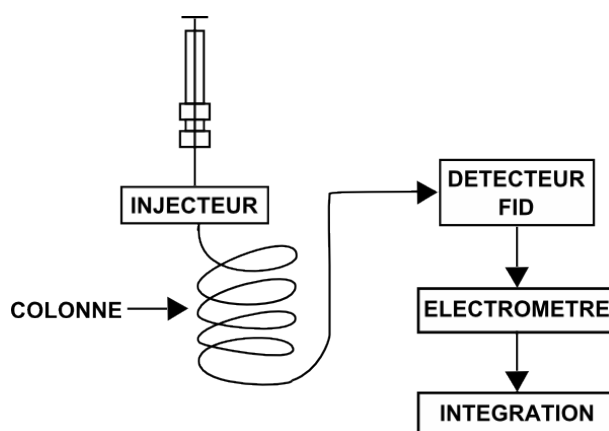


FIGURE 7.1 – Schéma simplifié d'un système chromatographique

Le volume de gaz prélevé dans un flacon est ensuite injecté dans l'injecteur. L'injection de l'échantillon dans la colonne de séparation est effectuée en utilisant le mode "Split". Ce type d'injection est employé pour des colonnes capillaires à faible débit. Nous avons choisi l'injection Split avec un ratio de split de 10. La colonne capillaire que nous avons utilisée pour la quantification des composés organiques volatiles dans une matrice aqueuse est de type Varian DB-624 (30,0 m × 0,32 mm de Diamètre Intérieur (DI)). L'injection en mode Split permet d'éviter la saturation de la colonne et d'injecter seulement un dixième du volume total de l'échantillon. La saturation des colonnes capillaires est fréquente même avec de faibles quantités d'échantillons.

La colonne capillaire permet de séparer les différents composés organochlorés présents dans le mélange gazeux. Chaque substance a une affinité différente avec la phase solide greffée à la surface de la colonne. Tous ces composés sont alors plus ou moins retenus dans la colonne de séparation, le temps de rétention t_R caractérise ce phénomène.

Les composés sortant de la colonne passent ensuite à travers la flamme du détecteur FID. C'est une flamme Air-Hydrogène où les substances sont fragmentées en cations et en anions. Le détecteur FID est équipé d'un système d'électrodes qui permet de capter ces ions ; cela permet la génération d'un signal électrique qui sera amplifié par l'intermédiaire d'un électromètre.

Tous ces signaux sont ensuite intégrés à l'aide d'un logiciel spécifique et sont représentés sous forme de pics gaussiens, correspondant chacun à un composé différent. L'outil informatique permet, par la suite, de visualiser le chromatogramme obtenu ainsi que de déterminer l'aire de ces pics gaussiens. Les descriptions succinctes des paramètres importants choisis sont reportées dans la partie suivante.

7.1.3 Méthodes et paramètres analytiques

Le tableau 7.1 ci-dessous regroupe les valeurs de quelques paramètres importants en chromatographie en phase gazeuse.

Paramètres analytiques	Valeurs
Température de l'injecteur	220°C
Température du détecteur	250°C
Ratio de split	10
Débit de phase mobile	30 mL.min ⁻¹
Débit d'Air	300 mL.min ⁻¹
Débit d'Hydrogène	30 mL.min ⁻¹
Volume d'échantillon injecté	500 µL

TABLE 7.1 – Paramètres analytiques utilisés pour la quantification des solvants chlorés

Le ratio de split ne doit pas être trop faible car cela entraînerait un élargissement du pic ainsi qu'une saturation du détecteur. Nous avons alors considéré qu'un ratio de split de 10 était suffisant pour le dosage des solvants chlorés.

La température du détecteur doit être élevée afin de s'assurer de la stabilité du signal électrique et du maintien des conditions favorables pour la détection.

Le tableau 7.2 ci-dessous illustre le programme de température qui a été utilisé pour l'analyse des solvants chlorés par chromatographie gazeuse.

Première étape	50°C pendant 5 minutes
Deuxième étape	50 à 200°C
Taux appliqué	20°C.min ⁻¹

TABLE 7.2 – Programme de température utilisé pour la colonne de séparation

Pour l'analyse des solvants chlorés, nous avons utilisé un fonctionnement en isotherme durant les cinq premières minutes de l'analyse. Une température de 50°C semble être un bon compromis, avec une bonne élution et une analyse rapide d'un mélange de COV.

7.2 Détermination des concentrations en solvants chlorés par le calcul

La concentration en analyte dans un échantillon aqueux peut être représentée comme la phase liquide initiale dans le flacon avant le fractionnement liquide/gaz. La concentration initiale en analyte est exprimée selon l'Equation (7.1) :

$$C_{ini} = \frac{m_T}{V_e} \quad (7.1)$$

où m_T est la masse totale de polluant présent dans l'échantillon aqueux et V_e est le volume de la phase aqueuse.

Lorsque l'échantillon est chauffé, la loi de conservation de masse peut être appliquée et écrite selon l'Equation (7.2) :

$$m_T = C_g V_g + C_e V_e \quad (7.2)$$

où C_g et C_e sont les concentrations à l'équilibre dans la phase gaz et la phase aqueuse et V_g est le volume de la phase gaz.

La loi de distribution à l'équilibre entre la phase aqueuse et la phase gazeuse est représentée par l'intermédiaire de la constante de Henry sans dimension K_h selon l'Equation (7.3) :

$$K_h = \frac{C_g}{C_e} \quad (7.3)$$

Les Equations (7.1), (7.2) et (7.3) peuvent être combinées pour donner l'Equation (7.4) :

$$C_{ini} = C_g \left(\frac{V_g}{V_e} + \frac{1}{K_h} \right) \quad (7.4)$$

En considérant que la courbe de calibration suit une loi linéaire, l'Equation (7.5) peut être écrite :

$$A_p = m^* C_g + b^* \quad (7.5)$$

où A_p est l'aire du pic chromatographique, b^* est l'ordonnée à l'origine qui est considérée comme nulle pour des calibrations externes avec un détecteur à Ionisation de Flamme (FID) et m^* est un terme fonction du facteur de réponse R_f et valide pour la température de l'échantillon.

Le volume total de l'échantillon V_t et le volume de la phase aqueuse V_e sont connus ; le volume de la phase gaz étant calculé par différence. En prenant en compte les Equations (7.3), (7.1) et (7.5), la concentration initiale en analyte peut être exprimée selon l'Equation (7.6) :

$$C_{ini} = \frac{A_p - b^*}{m^*} \left(\frac{V_t}{V_e} - 1 + \frac{1}{K_h} \right) \quad (7.6)$$

7.3 Préparations des solutions étalons

Trois préparations de solutions étalons vont être décrites dans ce chapitre :

- une solution contenant 1 mélange de PCE, de TCE, de cis-1,2-DCE, de trans-1,2-DCE et de 1,1-DCE,
- une solution de CV,
- une solution d'éthylène.

Toutes ces solutions ont été préparées différemment car les produits ultrapurs utilisés pour leurs préparations possèdent des états physiques différents. Les différentes caractéristiques des produits utilisés pour la préparation de ces solutions sont détaillées dans le tableau 7.3.

7.3.1 Mesures de sécurité

Les produits listés dans le tableau 7.3 ci-après sont des substances toxiques, voire potentiellement cancérogènes (cf tableau 1.4, Chapitre 1). Afin de manipuler dans des conditions de sécurité suffisantes, les préparations des solutions mères et de tous les étalons sont effectuées sous une hotte aspirante. Des équipements de protection individuelle, tels qu'une blouse en coton, une paire de lunettes de protection et une paire de gants en nitrile, sont utilisés pour chaque manipulation de ces produits organiques.

Réactif	Pureté	Fournisseur
PCE	99,5 %	Acros Organics
TCE	$\geq 99,5$ %	Acros Organics
cis-1,2-DCE	97 %	Acros Organics
trans-1,1-DCE	99,7 %	Acros Organics
1,1-DCE	$\geq 99,5$ %	Fluka
CV	99,5 %	Fluka
Ethylène	99,5 %	Fluka

TABLE 7.3 – Liste des réactifs employés pour la préparation des solutions étalons en solvants chlorés

7.3.2 Mélange de PCE, de TCE et d'isomères du DCE

Nous cherchons à préparer S_m , une solution mère à 1 g.L^{-1} en chaque composé organochloré. Le volume total de la solution est de 200 mL. Ainsi, une masse de 0,2 g en chaque composé doit être introduite dans le flacon en verre.

Le tableau 7.4 ci-dessous expose les différents volumes à ajouter afin d'obtenir les concentrations voulues en solvants chlorés.

Substance	Masse à peser (g)	Densité	Volume ajouté (μL)
PCE	0,2	1,62	123
TCE		1,46	137
Cis-1,2-DCE		1,28	156
Trans-1,2-DCE		1,25	160
1,1-DCE		1,21	165

TABLE 7.4 – Exemple de calcul de volumes à ajouter pour une solution contenant un mélange de solvants chlorés à 1 g.L^{-1}

Le volume total de solvants chlorés purs ajoutés est de $741 \mu\text{L}$. Ce volume est négligeable devant 200 mL. L'étape suivante consiste à placer 100 mL d'eau ultrapure ($18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) préparée dans une bouteille de verre de 250 mL surmontée d'une vanne MininertTM. Successivement, les différents volumes de solvants chlorés sont injectés à l'aide d'une micropipette spéciale pour des volumes de 50 à $250 \mu\text{L}$ (Brand) et avec une pointe différente pour chaque substance.

Un volume de 100 mL d'eau ainsi qu'un agitateur magnétique sont ensuite insérés dans la bouteille en

verre, qui sera immédiatement bouchée avec le bouchon équipé de la vanne MininertTM. La solution est ensuite agitée vigoureusement pendant une demi-journée.

7.3.3 La solution de CV

La préparation de la solution de CV est similaire à celle de la solution contenant le mélange des solvants plus substitués. Le Chlorure de Vinyle est $\geq 99,5$ % pur (Fluka) et liquide sous pression.

L'opération la plus délicate consiste à transférer très rapidement 1 ou 2 mL de la solution certifiée de CV dans un flacon qui sera immédiatement bouché après l'ajout de CV. Le CV se vaporise alors petit à petit suite au contact avec le diazote présent dans le flacon. L'opération délicate consiste à percer le septum avec une seringue spéciale pour gaz. L'aiguille est alors mise en contact avec la phase pure liquide restante de CV. Le volume nécessaire de CV est prélevé et rapidement transféré dans le flacon qui deviendra la solution étalon de CV. Tous les récipients sont enfin bouchés très rapidement pour éviter les pertes par volatilisation.

Comme précédemment, la solution est agitée pendant une dizaine d'heures pour une solubilisation complète.

7.3.4 La solution d'éthylène

La solution d'éthylène est préparée à partir d'une solution certifiée d'éthylène (Fluka, pureté $\geq 99,5$ %) sous forme de gaz sous pression.

Le protocole de préparation est similaire à celui utilisé pour la solution de Chlorure de Vinyle. Un volume suffisant d'éthylène est inséré dans un flacon afin de saturer celui-ci en éthylène. Le flacon est par la suite très rapidement fermé par un bouchon à vis métallique équipé d'un septum. La suite de la préparation consiste, avec une seringue à gaz appropriée, à prélever le volume nécessaire pour concevoir une solution adaptée à nos besoins. La suite de la préparation est similaire aux protocoles précédents et consiste à agiter la solution suffisamment longtemps pour obtenir la solubilisation complète de l'éthylène.

7.3.5 Préparations des solutions étalons

Lorsque les solutions mères ont été suffisamment agitées pour la dissolution totale des phases organiques pures dans l'eau, les préparations des solutions étalons sont effectuées directement dans les flacons destinés aux analyses par chromatographie.

Nous avons choisi un ratio égal à 1 entre le volume de phase aqueuse et le volume de phase organique. Lors des différentes analyses de solvants chlorés que nous avons réalisées, le volume du flacon est de

10 mL ; ce qui correspond à un volume de 5 mL, aussi bien pour la phase aqueuse que pour la phase gazeuse. Cinq réplicats correspondant à une concentration donnée sont préparés.

Les solutions mères sont utilisées et diluées pour la préparation de toutes les solutions étalons.

7.4 Courbes d'étalonnage pour les 6 solvants chlorés

Les courbes d'étalonnage relatives respectivement au PCE, TCE, cDCE, tDCE, 1,1-DCE et au CV sont illustrées sur la figure 7.2 ci-après.

7.5 Performances analytiques

Différents paramètres analytiques ont été déterminés pour la validation de la méthode proposée dans ce chapitre. En particulier, les limites de détection, les gammes de linéarité, la répétabilité et la reproductibilité ont été estimées.

7.5.1 Limites de détection

Nous avons utilisé les recommandations suivant l'IUPAC (Currie (1999)) pour les estimations des limites de détection, avec l'Equation 7.7 :

$$LD = \frac{3,29\sigma}{p} \quad (7.7)$$

avec σ l'écart-type du bruit de fond et p la pente de la droite d'étalonnage.

Les écarts-type et les bruits de fond correspondant à chaque substance dosée ont été évaluées à partir de 10 solutions de blanc, constituées uniquement d'eau ultrapure. Le tableau 7.5 ci-dessous expose les valeurs des limites de détections pour chaque composé organochloré.

Composé	PCE	TCE	Cis-1,2-DCE	Trans-1,2-DCE	1,1-DCE	CV
Limites de détection ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	10,62	7,57	9,15	8,31	12,19	7,49
Limites de quantification (μg)	0,05	0,04	0,05	0,04	0,06	0,04

TABLE 7.5 – Limites de détection estimées pour les solvants chlorés dosés

Ces limites de détection sont relativement proches de celles mentionnées par Schäfer *et al.* (2003).

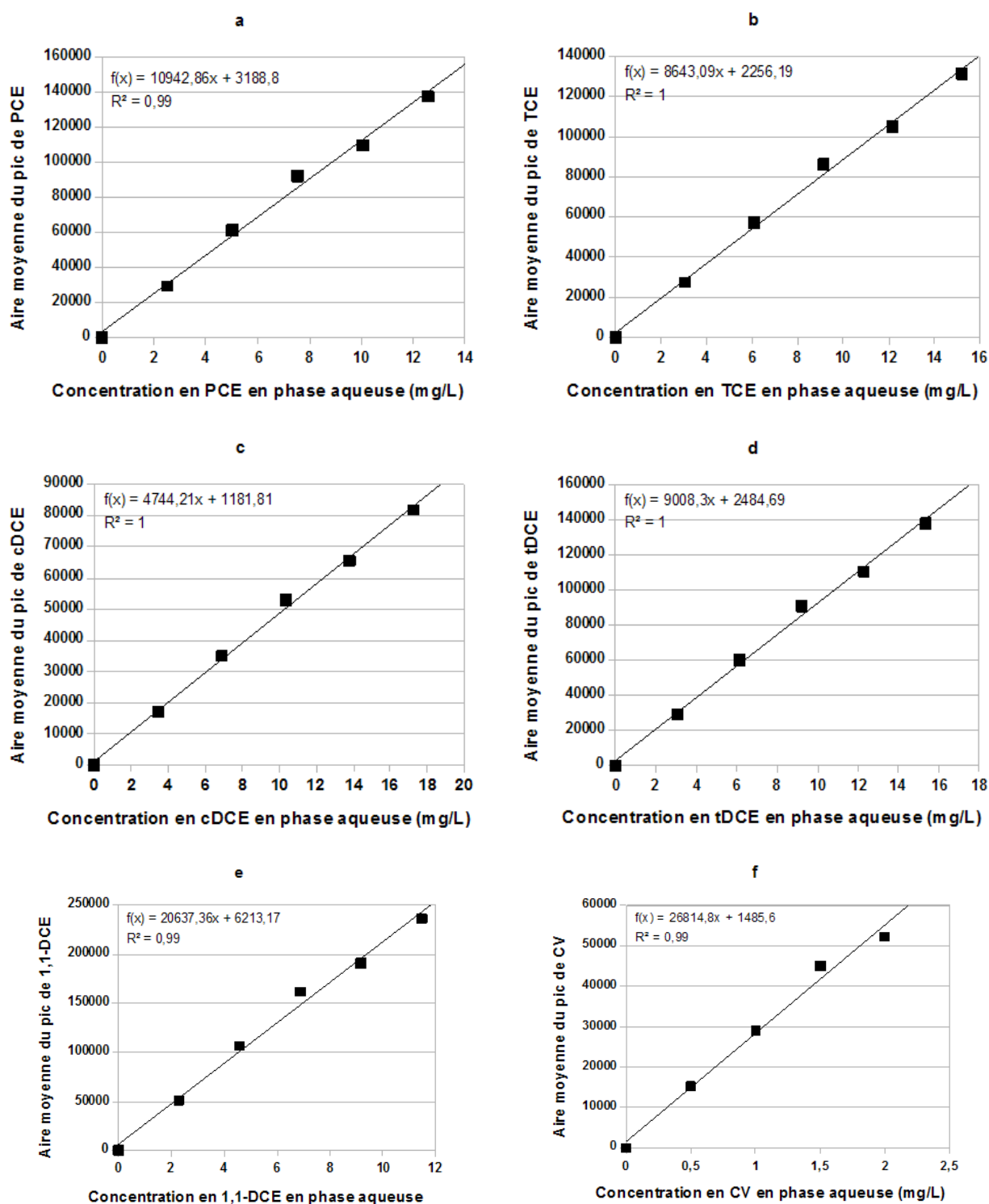


FIGURE 7.2 – Courbes d'étalonnage des 6 solvants chlorés pour des concentrations comprises entre 3 et 15 mg.L⁻¹ ; a : PCE, b : TCE, c : cDCE, d : tDCE, e : 1,1-DCE, f : CV

7.5.2 Répétabilité

Les répétabilités des signaux sont mesurés à partir de 5 analyses successives de la solution étalon contenant le mélange de tous les solvants chlorés à une concentration de $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans l'eau ultrapure. Ces valeurs sont reportées dans le tableau 7.6 ci-après.

Composé	PCE	TCE	Cis-1,2-DCE	Trans-1,2-DCE	1,1-DCE	CV
Répétabilité (%)	5,5	5	6	5,5	6	4,5

TABLE 7.6 – Répétabilités déterminés pour les solvants chlorés analysés

7.5.3 Reproductibilité

L'évaluation de la reproductibilité a également été effectuée sur une durée courte (quelques jours) et à long terme (sur quelques mois). Nous avons pu ainsi déterminer que la reproductibilité de ces dosages était de 8 % sur quelques jours et atteignait une valeur inférieure à 10 % dans le long terme.

Chapitre 8

Les microcosmes

Sommaire

8.1	Le principe d'un microcosme	129
8.2	L'étude de la population bactérienne KB-1 en réacteurs fermés . .	129
8.3	La composition du milieu de culture	130
8.4	La conservation des échantillons	131
8.5	Analyse des ions majeurs	131

8.1 Le principe d'un microcosme

Les études en microcosmes sont réalisées dans des bouteilles en verre de 250 mL. Chacune de ces bouteilles est maintenue isolée de l'atmosphère par un système bouchon-vanne, qui est commercialisé sous le nom de vanne MininertTM. La figure 8.1 ci-dessous illustre schématiquement un microcosme de laboratoire.

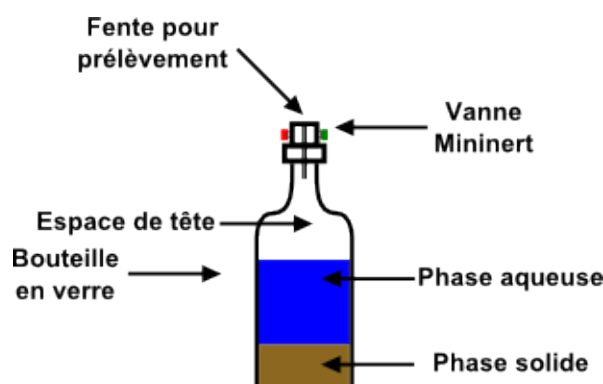


FIGURE 8.1 – Schéma d'un microcosme de laboratoire équipé d'une vanne Mininert

Ce dispositif est relativement simple et facile à mettre en oeuvre. Le prélèvement d'un échantillon d'eau s'effectue à l'aide d'une seringue en plastique de 1 mL et d'une aiguille adaptée, pour pouvoir être insérée à travers la vanne MininertTM. Cette vanne est, en effet, équipée d'une fente pour effectuer des prélèvements.

Le matériel destiné au prélèvement d'eaux chargées en solvants chlorés est entièrement purgé avec de l'azote ultrapur à 99 % (Air Liquide) afin d'éviter le contact entre l'échantillon et l'air ambiant.

Le volume de prélèvement pour chaque échantillon est de 500 μ L d'eau ; ce volume étant vérifié par une mesure de la masse de l'échantillon par pesée.

8.2 L'étude de la population bactérienne KB-1 en réacteurs fermés

Trois facteurs importants ont été étudiés sur la population bactériennes KB-1 et sont les suivants :

- la nature de la matière organique utilisée pour la génération d'hydrogène dans le système,
- l'effet des ions sulfate sur les constantes de dégradation du TCE,
- l'influence de la quantité de matière organique par rapport à la quantité initiale de TCE.

Ces trois paramètres ont été étudiés indépendamment les uns des autres et les différents protocoles expé-

rimentaux sont présentés dans le Chapitre 11.

Cependant, nous avons peu d'informations concernant la viabilité de la population bactérienne KB-1. Seule la connaissance du nombre spécifique de *Dehalococcoïdes* dans la solution initiale nous a été communiquée, soit $2,87 \cdot 10^{12}$ copies de gènes par litre de solution.

8.3 La composition du milieu de culture

Le volume initial de chaque microcosme est de 200 mL de milieu de culture dont la composition est présentée dans le tableau 8.1 ci-dessous.

Désignation	Produit	Masse à peser (g) pour 100 mL de solution	Volume à ajouter pour 1 litre (mL)
Tampon phosphate	KH ₂ PO ₄	2,72	10
	K ₂ HPO ₄	3,48	
Solution saline	NH ₄ Cl	5,35	10
	CaCl ₂ ·6H ₂ O	0,1	
	FeCl ₂ ·4H ₂ O	0,2	
Solution d'éléments traces	ZnCl ₂	0,01	2
	NiCl ₂	0,08	
	MnCl ₂	0,10	
	CuCl ₂	0,01	
	H ₂ SO ₄	0,10	
Résazurine	-	1 mg.L ⁻¹ d'eau	1
Solution d'hydrogénocarbonates	NaHCO ₃	2,60	10
Vitamines	-	-	10
Solution de magnésium	MgCl ₂	0,63	2
Solution réductrice	FeCl ₂ ·4H ₂ O	3,92	10
	Na ₂ S	2,40	

TABLE 8.1 – Composition chimique du milieu de culture élaboré selon Edwards et Grbic-Galic (1994)

8.4 La conservation des échantillons

La conservation d'échantillons contenant des solvants chlorés demande des précautions particulières. Il est ainsi nécessaire d'empêcher la volatilisation de ces substances. Les prélèvements réalisés sont alors immédiatement placés au congélateur ou au freezer à environ -4°C .

Les différents prélèvements qui ont été réalisés sont ensuite transférés dans un flacon de 10 ou 20 mL et fermés avec un bouchon équipé d'un septum en butyl enrobé de PTFE. Ces échantillons sont par la suite analysés dans un délai maximum de 2 semaines. En effet, il existe un risque réel d'adsorption des chloroéthènes sur les septums (Kovacs et Kampbell (1999)).

Quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré, HCl (32 %, Flucka pour analyses), sont disposées dans chaque prélèvement pour se placer à un pH compris entre 2 et 3.

Ce conditionnement permet de stopper l'activité déchloratrice au moment où l'échantillon a été préparé.

8.5 Analyse des ions majeurs

Plusieurs séries d'analyses ont été effectuées afin de suivre les évolutions des ions majeurs et en particulier les sulfates. La séparation des anions a été réalisée avec l'appareil Dionex-DX100, équipé d'une colonne de séparation pour anions de type IonPack AS4A et d'un passeur automatique ; L'étalonnage de cet appareil est effectué à l'aide de solutions étalons de 1g.L^{-1} . Le volume de l'échantillon injecté est de 2 mL.

Chapitre 9

La colonne

Sommaire

9.1	Le dispositif expérimental	133
9.2	La caractérisation du sous-sol	134
9.3	Expériences de biodégradation	137

9.1 Le dispositif expérimental

Le dispositif qui a été utilisé pour les expérimentations sur colonne est présenté sur la figure 9.1 ci-dessous.

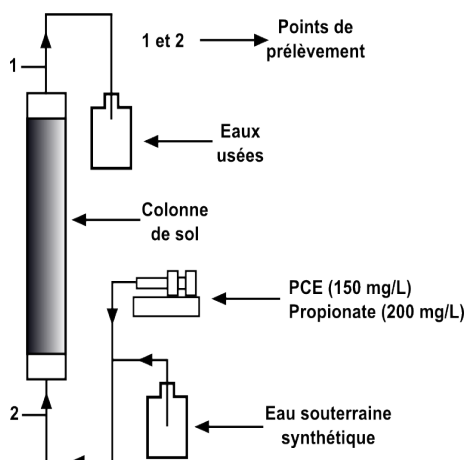


FIGURE 9.1 – Schéma du dispositif expérimental de l'échelle colonne

La colonne possède les dimensions suivantes : 29 cm de long et 4,5 cm de diamètre intérieur. Le dispositif est fermé à chaque extrémité par un bouchon en polyéthylène. Chaque bouchon a été percé afin d'insérer un raccord nécessaire au branchement des tuyaux en PTFE, reliant respectivement la pompe péristaltique à la partie inférieure de la colonne et le réservoir de stockage des eaux usées en sortie de colonne.

La figure 9.2 ci-dessous représente une photographie de la colonne.



FIGURE 9.2 – Photographie de la colonne de sol

Les tubages sont réalisés en PTFE, qui est un matériau supposé inerte vis-à-vis des solvants chlorés. La colonne a été remplie avec 604 g de sol saturé en eau souterraine du site afin de pallier à une éventuelle précipitation des oxyhydroxydes de fer. La masse totale de sol saturé équivaut à 604 g ; le pourcentage de

matière sèche étant de 74 %. Les 26 % restants constituent l'ensemble des interstices pouvant contenir des fluides tels que l'eau. Ainsi, la porosité totale de ce sous-sol est de 0,26.

9.2 La caractérisation du sous-sol

9.2.1 Les paramètres physico-chimiques

Les sédiments utilisés dans la colonne ont été prélevés à 11 mètres de profondeur durant l'installation d'un puits de surveillance. Le prélèvement de ces sédiments n'a pas été réalisé dans des conditions optimales ; c'est-à-dire en conditions anaérobies. L'échantillon a dû alors être perturbé en terme de composition chimique.

Ces sédiments ont cependant été préservés dans des conditions saturées ; des eaux souterraines ont été mises en contact avec les sédiments afin d'éviter le contact avec l'air et la formation d'oxyhydroxydes de fer.

Plusieurs paramètres ont été mesurés sur ces sédiments, dont :

- le Carbone Organique Total (COT),
- le Fer total,
- le Phosphore Total,
- les espèces réduites de l'azote ou Azote Kjeldahl,
- la composition minéralogique des sédiments.

Tous ces résultats sont reportés dans le Paragraphe 9.2.

9.2.2 La capacité d'adsorption des sédiments de la colonne

Un certain nombre d'essais d'adsorption ont été effectués dans cinq bouteilles en verre de 250 mL et fermées par une vanne MininertTM. Le ratio appliqué entre la quantité de sédiments et la quantité d'eau est de 1 : 10. Les essais sont effectués à température ambiante ($22 \pm 2^\circ\text{C}$).

Dans chacune de ces bouteilles, six solvants chlorés ont été ajoutés à des concentrations croissantes. Ces solvants chlorés sont le PCE, le TCE, le cis-1,2-DCE, le trans-1,2-DCE, le 1,1-DCE et le CV. Chaque solvant chloré a été ajouté à des concentrations respectives de 0,5, 1, 5, 10 et 20 mg.L⁻¹. Les expériences ont toutes été effectuées pendant 10 jours d'incubation.

9.2.3 La Distribution des Temps de Séjour (DTS)

Les profils de Distribution des Temps de Séjours sont nécessaires afin de caractériser l'écoulement des phases, le mode de mélange et la mise en contact dans les réacteurs. Ces facteurs fourniront des informations sur le transfert de matière ayant lieu dans la colonne.

9.2.4 La fonction de Distribution des Temps de Séjour

Selon l'hypothèse d'un régime permanent, la fonction distribution des temps de séjour $E(t)$ est définie comme une densité de probabilité du temps de séjour t dans le débit de sortie (Villermaux (1993)). Cette fonction est représentée par l'Equation (9.1).

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^\infty C(t)dt} \quad (9.1)$$

Le temps de séjour moyen τ et la variance à la distribution σ^2 sont représentés par μ_1 et μ_2 . Ce sont des grandeurs caractéristiques de la distribution des temps de séjour. Le calcul de ces moments statistiques peut être effectué à l'aide de l'Equation (9.2).

$$\mu^n = \int_0^\infty t^n E(t)dt = \frac{\int_0^\infty t^n C(t)dt}{\int_0^\infty C(t)dt} \quad (9.2)$$

Le moment d'ordre 1 peut alors être comparé au temps de passage t_p selon l'Equation 9.3.

$$t_p = \frac{V_t}{Q} \quad (9.3)$$

avec V_t le volume total d'eau mis en jeu dans la colonne [L^3] et Q le débit d'alimentation [$L^3.T^{-1}$].

La distribution des temps de séjour dans un réacteur réel

En général, pour un réacteur réel avec un écoulement quelconque, les courbes de la distribution des temps de séjour obtenues sont des courbes intermédiaires entre les deux comportements idéaux, le réacteur parfaitement agité et le réacteur piston. La figure 9.2.4 ci-après expose les courbes de Distribution des Temps de Séjour selon les deux cas.

Le protocole expérimental

La Distribution des Temps de Séjour a été effectuée et renouvelée avec plusieurs débits d'alimentation différents. Nous avons employé l'injection-échelon qui semble être la méthode la plus adaptée pour notre étude. Lors d'une injection-échelon, il est important que le temps d'injection du traceur soit très faible

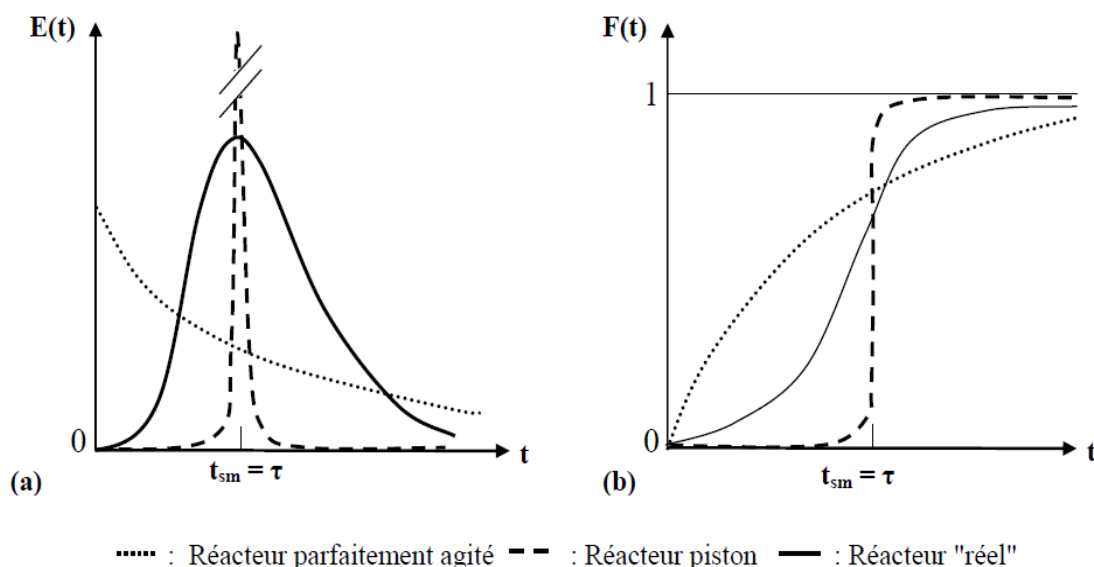


FIGURE 9.3 – Représentation de la Distribution des Temps de Séjour dans un réacteur réel : (a) pour une injection-impulsion, (b) pour une injection échelon (Source : Villiermaux (1993))

par rapport au temps de séjour moyen des particules dans la colonne. Il est à noter que l'injection-échelon est la technique la plus employée dans l'évaluation des DTS de solide (Petit (2005)).

Cette technique est avantageuse et ne demande aucune modification de l'expérience ; une quantité connue de traceur est injectée dans de l'eau ultrapure et alimente la colonne en régime permanent.

Nous avons opté pour le chlorure de potassium KCl comme traceur durant les déterminations de DTS, du fait de sa simplicité d'utilisation. La conductivité en fonction du temps est suivie par l'intermédiaire d'un conductimètre capable de collecter les données à un pas de temps choisi ; dans notre cas, l'intervalle de mesure est de 10 secondes. Le nombre de points doit être suffisamment important afin de distinguer correctement les graphes et l'intervalle doit être suffisamment faible pour ne pas omettre un éventuel pic au début de l'expérience correspondant à un débit de court-circuit éventuel.

Une courbe étalon a été construite afin de convertir les conductivités obtenues en concentrations molaires. Du fait de la sensibilité du conductimètre, nous avons choisi une concentration en traceur relativement faible de 100 mg.L^{-1} .

Les courbes expérimentales de DTS sont alors tracées pour chaque débit d'alimentation appliqué.

9.2.5 Détermination de la dispersivité longitudinale

La détermination de la dispersivité longitudinale a été effectuée pour la colonne de sol à partir des mesures de traçage effectuées pour la Distribution des Temps de Séjour. Nous avons réalisé plusieurs essais de traçage afin de déterminer les temps de séjour moyens réels correspondant aux débits d'alimentation appliqués. Plusieurs graphes représentant l'évolution de la concentration en traceur en fonction du temps ont été tracés. Les données obtenues ont été analysées en calant la courbe de traçage avec une solution analytique de transport 1D.

La concentration relative est déterminée selon l'Equation (9.4).

$$C_e(t) = [C(x, t) - C_i] / (C_0 - C_i) \quad (9.4)$$

où $C(x, t)$ est la concentration mesurée en fonction du temps et de la distance parcourue, C_i est la concentration initiale dans la colonne et C_0 est la concentration en traceur injecté.

$$\frac{C_e(t)}{C_0} = 1 - \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{x(R-1) - vt}{2\sqrt{D_x R t}} \right) \quad (9.5)$$

où $T = \frac{vt}{L}$ est le nombre de volumes de pores infiltrés dans la colonne, $P = \frac{vL}{D}$ est le nombre de Peclet de la colonne, R est le facteur de retard, L est la longueur de la colonne, v est la vitesse de pores, t est le temps et D_x est le coefficient de dispersion hydrodynamique longitudinale.

Un exemple de calcul de dispersivité longitudinale va être détaillé dans ce rapport. Soit $x = 0,29$ m, $C_0 = 0,11$ g.L⁻¹ ainsi qu'une vitesse de pores v de $2,25 \cdot 10^{-5}$ m.s⁻¹.

Le détail de l'estimation de la dispersivité est effectué dans la Partie III.

9.3 Expériences de biodégradation

Les différentes expériences de biodégradation ont été effectuées selon le même protocole expérimental.

La colonne est alimentée en permanence avec une eau souterraine synthétique dépourvue de sulfates.

Les autres manipulations menées en présence de sulfates ont conduit à modifier la composition des eaux et à ajouter les sulfates dans la composition.

Les différentes concentrations en propionate sont modifiées uniquement dans la seringue puisque c'est dans celle-ci que la solution de PCE et de propionate est stockée.

Il est à noter que les expériences de biodégradation ont été menées à un débit d'alimentation de 0,3

mL.min⁻¹. Les résultats présentés indiquent plus particulièrement les évolutions des teneurs en chloroéthènes lorsque les conditions de biodégradation sont optimales et que les teneurs, en particulier, en PCE, ont été stabilisées.

Les différents résultats de ces expériences sont reportés dans le chapitre 12.

Chapitre 10

Mesures *in situ* sur le site réel

Sommaire

10.1 Les tests push-pull	140
10.2 Le test d'écoulement en dipôle	141

10.1 Les tests push-pull

10.1.1 L'expérience 1

Cette première expérience est un test en push-pull classique. La figure 10.1 ci-dessous représente schématiquement l'expérience qui a été effectuée.

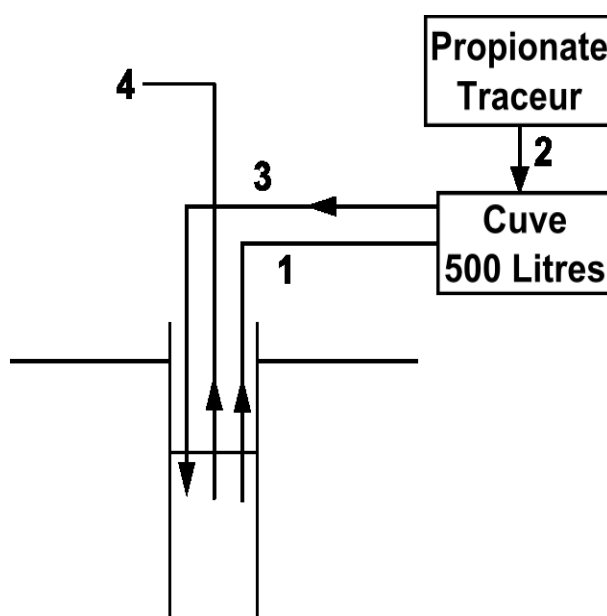


FIGURE 10.1 – Schéma global du test en push-pull effectué sur le site X

Les différentes étapes du test sont présentées ci-après :

- remplissage de la cuve de 500 Litres avec une pompe de surface prélevant de l'eau dans le piézomètre Pz65-1,
- injection de fluorescéine et de propionate de sodium afin d'atteindre une concentration initiale de 1 mg.L^{-1} ,
- injection des 500 Litres de la cuve dans Pz65-1 à un débit de $3,85 \text{ L.min}^{-1}$,
- après 1 heure d'attente, l'eau est pompée dans le piézomètre Pz65-1,
- des prises d'échantillons sont effectuées régulièrement afin de suivre la fluorescence, le Carbone Organique Total et les concentrations en solvants chlorés.

10.1.2 L'expérience 2

La deuxième expérience consiste à injecter à un temps $t=0$, 100 L d'eau prélevés dans Pz65-1 à l'aide d'une pompe à un débit de $3,85 \text{ L.min}^{-1}$. Cette cuve de 100 L a été préalablement dopée en chlorure de sodium et en éthanol ; les concentrations finales étant respectivement de 100 et 50 mg.L^{-1} .

L'injection des 100 L d'eau est effectuée dans Pz65-1 à 9 m de profondeur ; c'est à la même hauteur que de l'eau est pompée sur Pz65-2.

Comme précédemment, des échantillons pour le suivi du COT et des concentrations en solvants chlorés sont réalisés.

10.1.3 L'expérience 3

L'expérience 3 est menée sur une période 2 jours. L'injection est continue ; le chlorure et l'éthanol étant respectivement à une concentration de 2 g.L^{-1} . L'injection de la solution est également effectuée dans le piézomètre Pz65-1.

Le prélèvement est réalisé dans Pz65-2, à 10 m de profondeur et avec un débit de $3,85 \text{ L.min}^{-1}$. Comme précédemment, différents prélèvements ont été effectués afin de suivre les évolutions des concentrations en matière organique et en solvants chlorés.

10.1.4 L'expérience 4

La dernière expérience consiste également à injecter de façon continue sur une période de 2 jours, les mêmes traceurs que précédemment. La manipulation est similaire ; c'est seulement les concentrations initiales en chlorure et en éthanol qui sont augmentées, respectivement 143 et 28 g.L^{-1} .

10.2 Le test d'écoulement en dipôle

Un dispositif expérimental a été mis en place sur le site d'étude ; cette expérience est destinée dans un premier temps à stimuler l'activité déchloratrice avérée sur un point précis du site, le puits de surveillance nommé Pz65. Lorsque la déchloration réductrice anaérobie directe est effective de façon significative sur le site, les mesures des concentrations en traceur, en matière organique et en solvants chlorés en fonction du temps seront réalisées. Le dispositif expérimental utilisé sur le site d'étude est schématisé sur la figure 10.2 ci-après.

La figure 10.3 ci-après illustre la manipulation qui a été effectuée sur le terrain.

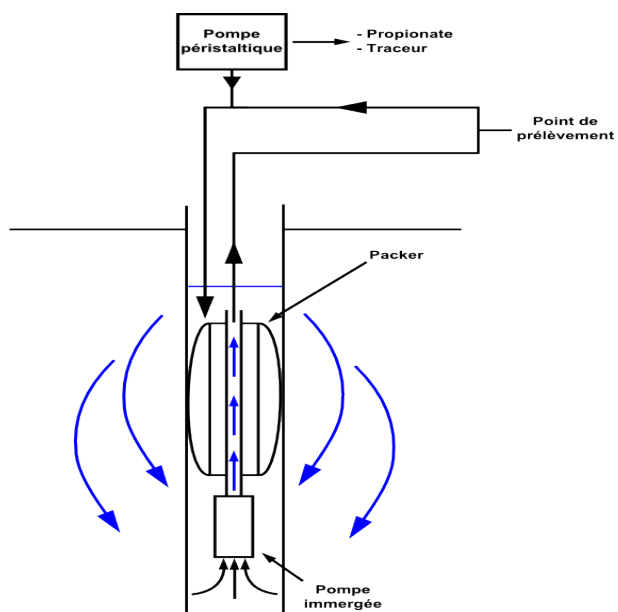


FIGURE 10.2 – Dispositif expérimental utilisé pour la stimulation de l'activité déchloratrice et la mesure de cinétiques de dégradation *in situ*

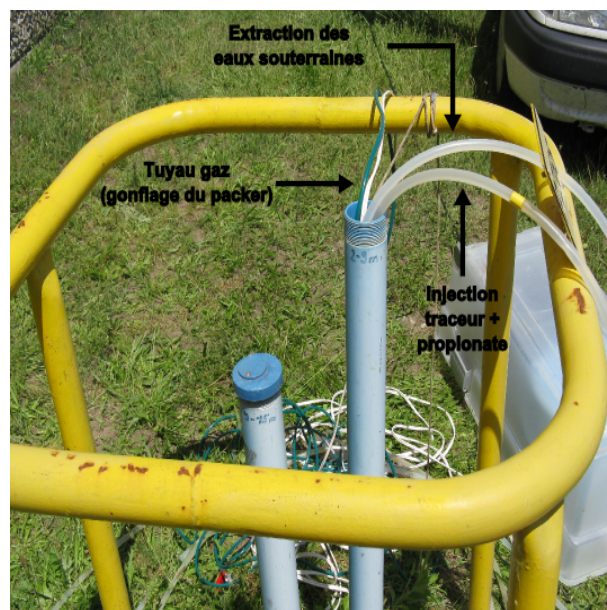
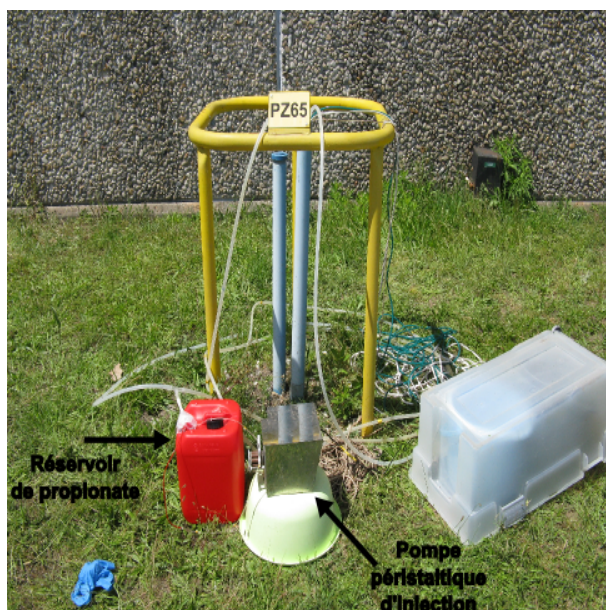


FIGURE 10.3 – Dispositifs utilisés sur le terrain

Troisième partie

Résultats expérimentaux

Chapitre 11

Les expérimentations en microcosme

Sommaire

11.1 L'étude de la population bactérienne KB-1	145
11.2 Les microcosmes du site réel	156
11.3 En résumé	166

Le microcosme est un dispositif simple et facile à mettre en oeuvre. Dans un premier temps, nous avons étudié la population bactérienne KB-1, connue comme étant capable de soutenir la déchloration réductrice complète du TCE jusqu'à l'Éthylène (Duhamel et al. (2002)). Ce consortium bactérien nous a permis de mettre en évidence trois facteurs clés régissant la biodégradation des chloroéthènes, qui sont largement décrits dans ce chapitre. La deuxième partie de ce chapitre a consisté à étudier la déchloration réductrice complète ou non à partir d'eaux souterraines et de matrices solides issues d'un aquifère contaminé en PCE.

11.1 L'étude de la population bactérienne KB-1

La population bactérienne KB-1 est un consortium microbien utilisé à des fins de bioaugmentation, celle-ci est décrite plus précisément dans la partie II. La biodégradation du TCE est fortement conditionnée par trois facteurs importants :

- la nature de la matière organique,
- la quantité de matière organique à ajouter par rapport à la quantité initiale de TCE,
- la présence d'accepteurs d'électrons.

C'est à partir de l'étude de ces trois facteurs que nous allons discuter sur les conditions optimales de biodégradation du TCE.

11.1.1 L'influence du type de matière organique

L'objectif de cette étude a été de déterminer quel donneur d'électrons semble être le mieux adapté pour soutenir la déchloration réductrice du TCE.

Deux types de donneurs d'électrons ont été utilisés :

- trois molécules organiques fermentées plus rapidement : le méthanol, l'éthanol et l'ion lactate,
- une molécule organique fermentée plus lentement : l'ion propionate.

Avec chaque donneur d'électrons, les évolutions des concentrations en TCE et en sous-produits de biodégradation en fonction du temps d'incubation ont été examinées.

Dans un premier temps, les compositions initiales des microcosmes seront évoquées. Les effets des alcools seront discutés dans une seconde partie. Les ajouts de lactate et de propionate seront décrits dans deux autres parties séparées.

11.1.1.1 La nature de la matière organique

Quatre molécules différentes ont été utilisées pour ces expérimentations : le méthanol, l'éthanol, le lactate de sodium et le propionate de sodium (Lactate : Fluka, 50% dans l'eau ; Propionate : Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$).

Le tableau 11.1 ci-dessous expose les différentes expériences réalisées pour déterminer le donneur d'électrons le plus adapté.

Réacteur	Donneur d'électrons	Masse sable (g)	Composé	Volume KB-1 (mL)	Volume vitamines (mL)	Volume milieu HAM (mL)
BACTERIES	Lactate	-	PCE	-	-	-
LST	Lactate	100	TCE	5	-	-
P	Propionate	50		1	-	-
LT	Lactate	-	PCE + TCE	20	20	20
L	Lactate	-	PCE	5	5	5
M	Méthanol	-	TCE	5	5	5
ES	Ethanol	50	PCE + TCE	5	5	5
E	Ethanol	-	PCE	5	5	5

TABLE 11.1 – Informations expérimentales sur les réacteurs fermés destinés à l'étude de l'influence du type de donneurs d'électrons

La concentration initiale en chaque solvant chloré est de 1 mM. En outre, la composition de la population bactérienne KB-1 a pu éventuellement être modifiée au cours du temps.

11.1.1.2 Les alcools

Plusieurs études ont mis en évidence que l'éthanol et le méthanol pouvaient être employés comme donneurs d'électrons pour la déchloration réductrice des chloroéthènes (Gibson et Sewell (1992), Wu *et al.* (1995), Fennell *et al.* (1997), Bagley *et al.* (2000), Kaseros *et al.* (2000), Grassi (2004)).

La figure 11.1 ci-après expose les effets de l'ajout de méthanol et d'éthanol respectivement sur la déchloration réductrice du TCE et celle du PCE.

Globalement, nous observons que les teneurs en PCE et en TCE restent constantes tout au long de l'expérience. Les suivis des teneurs en éthanol et en méthanol sont également stables. Les formations de

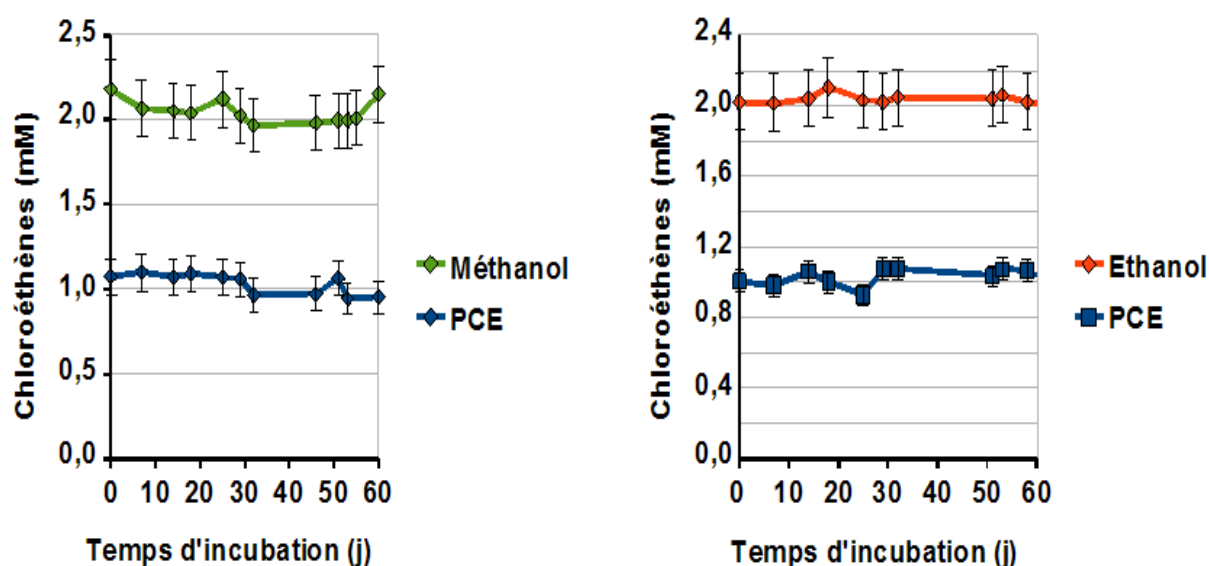


FIGURE 11.1 – Influence de la présence de méthanol et d'éthanol sur la biodégradation du TCE et du PCE

sous-produits de dégradation du TCE ou du PCE n'ont également pas été observées au cours des expériences.

Ces résultats démontrent que la déchloration réductrice du TCE avec du méthanol ainsi que la biodégradation du PCE avec de l'éthanol ne sont pas favorisées dans les conditions que nous avons utilisées. L'absence de fermentation de matière organique biodégradable confirme ce résultat.

Ces conclusions sont en contradiction avec l'étude de Duhamel *et al.* (2002), démontrant que l'éthanol et le méthanol peuvent être employés comme donneurs d'électrons avec la population bactérienne KB-1. Il semble même que les constantes de dégradation des solvants chlorés en présence de méthanol soient équivalentes à celles mesurées en présence d'autres donneurs d'électrons comme l'éthanol, le lactate ou le propionate.

Globalement, dans nos expérimentations, les conditions physico-chimiques appliquées sont différentes de celles utilisées par d'autres équipes de recherche. En effet, plusieurs études sont menées avec des enrichissements périodiques en matière organique. En revanche, nos expériences ont été conduites avec des injections relativement faibles de population bactérienne KB-1TM ; les conditions de biodégradation sont ainsi plus difficiles. De plus, l'objectif était également de se rapprocher des conditions réelles et non pas de réaliser des expériences de biostimulation.

11.1.1.3 Le lactate de sodium

L'ion lactate a été largement étudié comme précurseur de l'hydrogène lors de la déchloration réductrice des solvants chlorés (Gibson et Sewell (1992), Wu *et al.* (1995), Fennell *et al.* (1997), Gao *et al.* (1997), Schöllhorn *et al.* (1997), Yang et McCarty (1998), Aulenta *et al.* (2007b)).

Plusieurs études ont montré que le lactate semblait être le donneur d'électrons le plus apte pour favoriser la déchloration réductrice du PCE et du TCE (Gao *et al.* (1997), Schöllhorn *et al.* (1997)). L'ion lactate est par ailleurs fermenté rapidement ; Aulenta *et al.* (2007a) ont observé que le lactate était le donneur d'électrons dégradé le plus rapidement parmi un grand éventail d'autres donneurs.

La figure 11.2 ci-dessous expose l'évolution des concentrations en chloroéthènes en fonction du temps, après l'ajout de lactate.

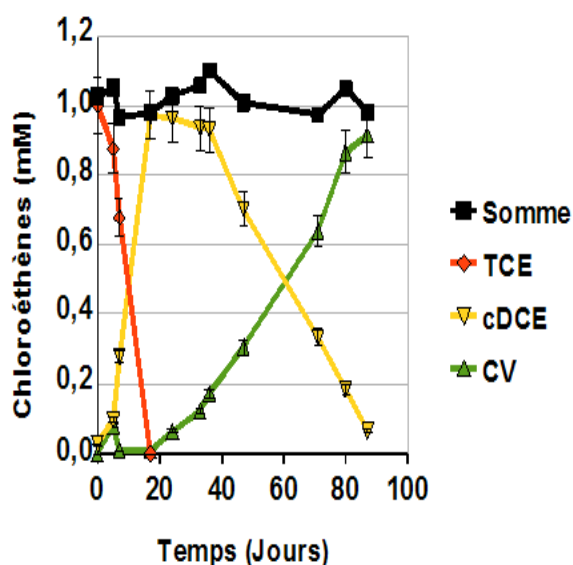


FIGURE 11.2 – Evolution des concentrations en chloroéthènes en présence de lactate de sodium

La figure 11.2 met en évidence la transformation du TCE en cis-1,2-DCE puis en CV. A l'inverse du méthanol, une biodégradation significative, avec un temps de latence très court, apparaît dans cette expérimentation. Le lactate de sodium semble donc être un donneur d'électrons efficace.

11.1.2 L'influence des ions sulfate

Plusieurs études portent sur l'effet des ions sulfate sur la déchloration réductrice des solvants chlorés. Les résultats divergent suivant les travaux. L'impact des sulfates n'entraîne aucune inhibition selon Hoelen et Reinhard (2004), une inhibition partielle pour Cabirol *et al.* (1998) alors que Nelson *et al.* (2002)

rapportent une inhibition de la biodégradation même avec un excès d'hydrogène comme donneurs d'électrons. L'influence des ions sulfate sur la dégradation du TCE va être étudiée avec la population bactérienne KB-1. Cela permettra de montrer qu'en fonction de la concentration en sulfate, les temps de demi-vie des solvants chlorés sont différents à l'échelle microcosmes.

11.1.2.1 Influence des ions sulfate sur la dégradation du TCE

Les compositions initiales des microcosmes employés pour l'étude des ions sulfate sont présentés dans le tableau 11.2 ci-dessous.

Nom réacteur	Masse sable	Donneur d'électrons	Concentration en sulfates (mg.L ⁻¹)
PST	50	Propionate	100
PST-100			
PST-250			
LST		Propionate	100
LST-100			
LST-250			

TABLE 11.2 – Composition des microcosmes destinés à l'étude de l'influence des ions sulfate sur la déchloration réductrice du TCE

11.1.2.2 En présence de propionate

La figure 11.3 ci-après évoque l'évolution de la concentration en chloroéthènes en fonction du temps d'incubation.

Les deux graphes de la figure 11.3 démontrent l'accumulation de sous-produits de dégradation du TCE, en particulier le cis-1,2-DCE et le CV. En fonction de la concentration en sulfates, la nature des sous-produits diffère. En effet, avec 100 mg.L⁻¹ de sulfates, il apparaît que le CV est le seul chloroéthène présent en phase aqueuse.

A l'inverse, le cis-1,2-DCE est le seul produit formé avec 250 mg.L⁻¹ de sulfates.

D'après les résultats que nous avons décrits dans le paragraphe précédent, il est donc probable que plus la concentration en sulfates est importante, moins la formation de sous-produits de biodégradation moins substitués est envisageable. Ainsi, l'augmentation de la concentration en sulfates en présence de propionate comme donneur d'électrons aurait un effet inhibiteur sur la déchloration réductrice du TCE par la population bactérienne KB-1. Or, nous savons que la biodégradation du cis-1,2-DCE en CV nécessite

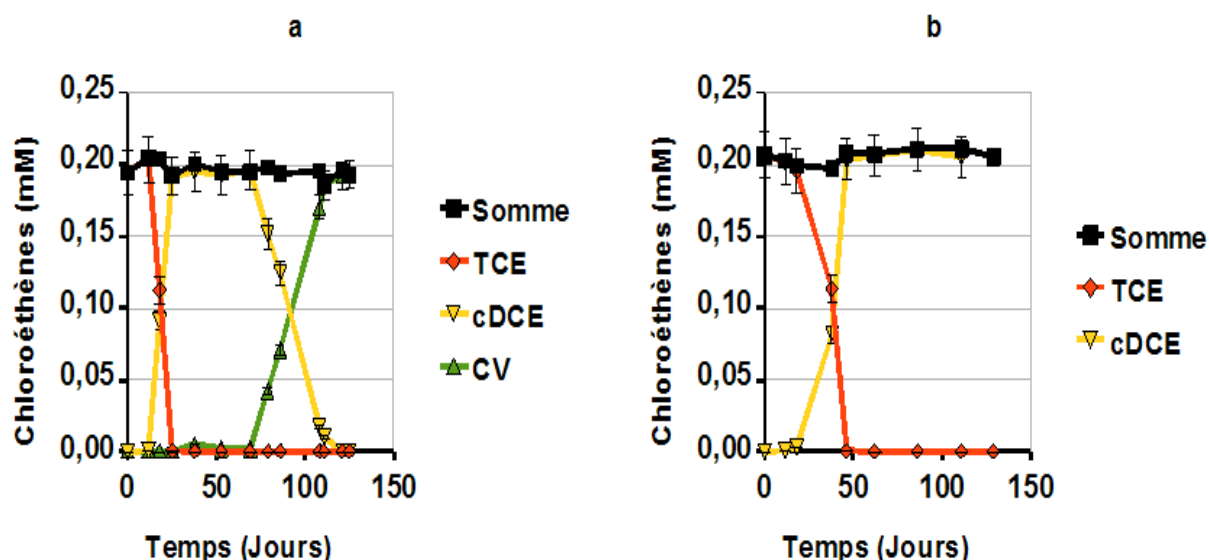


FIGURE 11.3 – Influence des ions sulfate sur la biodégradation du TCE avec la population bactérienne KB-1 avec (a) 100 mg.L⁻¹ et (b) 250 mg.L⁻¹ de sulfates

un potentiel redox très faible. Il est alors possible que des concentrations en sulfates trop importantes conduisent à des niveaux d'hydrogène faibles, qui sont incompatibles avec la biodégradation du cis-1,2-DCE en CV.

En outre, l'observation des microcosmes à l'oeil nu a révélé la présence de sulfures de fer, de couleur noire, et ce quelque soit la concentration en sulfates utilisée. Le sulfure de fer n'est donc pas responsable de la formation des sous-produits observée dans les microcosmes. En effet, il est rapporté que la déchloruration réductrice du PCE et du TCE par FeS entraîne essentiellement la formation de chloroacétylène puis d'acétylène (Butler et Hayes (1999)).

11.1.2.3 En présence de lactate

La figure 11.4 ci-après représente les différents graphes obtenus en présence de lactate avec deux concentrations en sulfates différentes.

Avec une teneur en sulfates de 100 mg.L⁻¹, nous observons une diminution immédiate de la concentration en TCE qui est accompagnée par la formation de cis-1,2-DCE. La disparition totale du TCE est achevée dans les 30 premiers jours de l'expérience. Entre 30 et 150 jours d'expérimentation, la composition en solvants chlorés ne varie pas et seul le cis-1,2-DCE est présent à une concentration molaire proche de 0,2 mM.

Les résultats sont différents lorsque la concentration initiale en sulfates est de 250 mg.L⁻¹. En effet, la

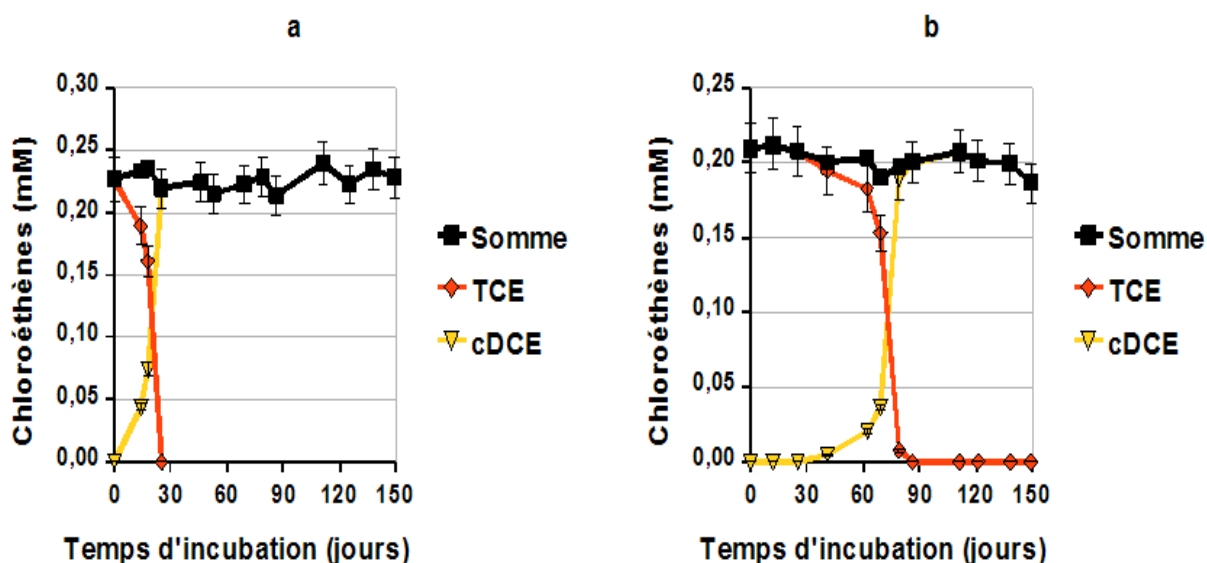


FIGURE 11.4 – Evolution des concentrations en chloroéthènes avec deux concentrations en sulfates différentes, (a) 100 mg.L⁻¹ et (b) 250 mg.L⁻¹

teneur en TCE diminue seulement après 41 jours d'incubation. C'est à partir de là, que simultanément nous observons l'abaissement de la concentration en TCE et l'élévation de la teneur molaire en cis-1,2-DCE. Le TCE est finalement dégradé après 86 jours d'expérimentations. Enfin, entre 86 et 150 jours, aucune variation n'est à signaler et le cis-1,2-DCE est le seul composé organochloré détecté.

La figure 11.4 démontre donc que la biodégradation du TCE en cis-1,2-DCE est totale quelque soit la concentration en sulfates appliquée. En revanche, le temps de dégradation du TCE est moins important en présence de teneurs en sulfates plus faibles.

Ainsi, les ions sulfate perturbent la déchloration réductrice du TCE en cis-1,2-DCE avec du lactate comme donneur d'électrons. Il semblerait même que l'inhibition de la dégradation du cis-1,2-DCE par les sulfates soit possible d'après la figure 11.4.

11.1.2.4 En résumé

Les sulfates sont des espèces chimiques ubiquistes dans le sous-sol et en particulier dans les aquifères. De plus, les niveaux seuil en hydrogène pour la déchloration réductrice et la réduction des sulfates sont similaires ; l'influence des sulfates sur la dégradation des chloroéthènes est donc un facteur important à prendre en compte (Chapelle et al. (1996)).

Il a pu être mis en évidence que le degré de biodégradation du TCE était plus important en utilisant le propionate que le lactate comme donneur d'électrons. Selon Heimann et al. (2005), les sulfates per-

turbent la déchloration réductrice lorsque les teneurs en hydrogène sont faibles. Cela est le cas lorsqu'un donneur d'électrons fermenté lentement, comme le propionate, est utilisé. L'inverse est observé lorsque les concentrations en donneurs d'électrons sont élevées en raison de la présence de substrats fermentés rapidement comme le lactate. Cela indiquerait que nos expérimentations ont révélé des résultats contraires à ceux de Heimann et al. (2005).

Ces différences sont probablement causées par la composition initiale des microcosmes. Dans notre étude, nous avons utilisé un sable bien calibré (50 μm) alors que les réacteurs étaient dépourvus de phase solide dans l'expérimentation de Heimann et al. (2005). La présence de sable a favorisé la formation de sulfure de fer, qui est le résultat de l'interaction entre le Fe(II) et les ions sulfures libérés lors de la sulfato-réduction.

11.1.3 L'influence du ratio propionate/TCE

Nous avons choisi d'étudier l'influence du ratio entre la concentration initiale en propionate et celle en TCE car cela peut avoir un impact non négligeable sur la déchloration réductrice des solvants chlorés. En effet, la teneur en matière organique doit être suffisamment importante pour générer l'hydrogène nécessaire à la décomposition des solvants chlorés.

Pour cela, trois ratios différents ont été utilisés dans ces expérimentations en microcosmes : 2, 5 et 10.

Les conditions expérimentales appliquées lors des expériences sur le rapport entre les concentrations en propionate et en TCE sont reportées sur le tableau 11.3 ci-dessous.

Désignation	Masse de sable (g)	Concentration en TCE (mM)	Concentration en Propionate (mM)	Volume KB-1 injecté (mL)
Ratio 2 : 1	50	2,5	5	1
Ratio 5 : 1			12,5	
Ratio 10 : 1			25	
Ratio 20 : 1			50	

TABLE 11.3 – Conditions expérimentales appliquées pour l'influence du ratio matière organique/TCE

La figure 11.5 ci-après représente l'évolution des concentrations en chloroéthènes avec un ratio Propionate/TCE de 2 : 1.

Les résultats précédents mettent en évidence que la composition chimique de ce microcosme ne varie pas durant les 120 jours d'incubation. En effet, la teneur totale en solvants chlorés est constante et avoisine 0,2 mM ; de plus, les concentrations en TCE et en cis-1,2-DCE restent inchangées. Le bilan molaire en

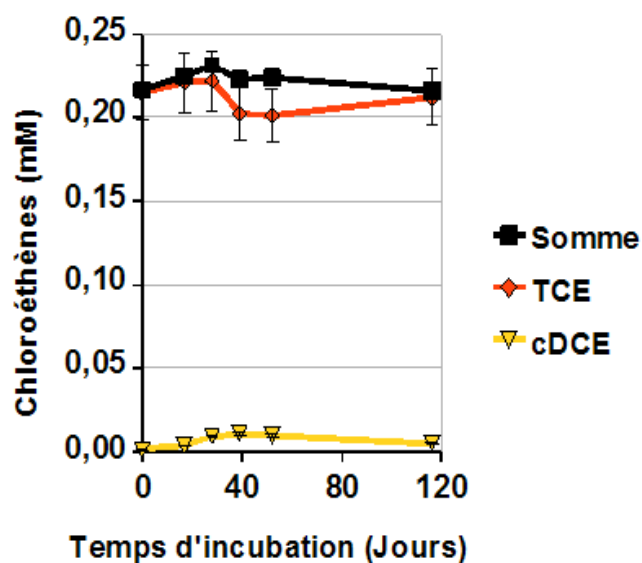


FIGURE 11.5 – Teneurs en chloroéthènes obtenus avec un ratio 2 : 1

solvants chlorés s'avère donc correct.

Cela démontre l'absence d'une activité déchloratrice durant toute la durée de l'expérience. La première hypothèse étant à l'origine de l'absence de dégradation pourrait être la teneur en propionate, qui ne semblerait pas être suffisante pour dégrader le TCE. Nous allons relier ces résultats avec les évolutions des teneurs en chloroéthènes obtenues avec un ratio 5 : 1 (figure 11.6 ci-dessous).

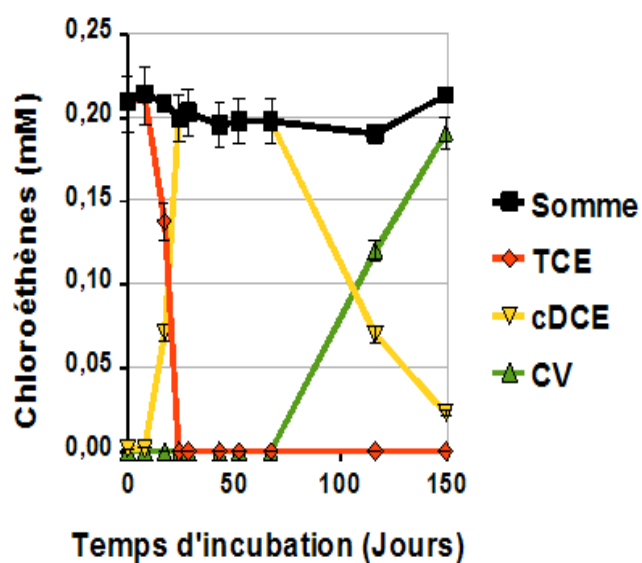


FIGURE 11.6 – Evolution des concentrations en chloroéthènes avec un ratio 5 : 1

Avec un ratio 5 : 1, les résultats sont bien différents. En effet, durant cette expérimentation, nous pouvons observer la formation de cis-1,2-DCE et de CV.

Durant les 8 premiers jours de l'expérience, la composition chimique n'est pas modifiée. Puis, nous pouvons constater simultanément l'élévation de la teneur en cis-1,2-DCE et la diminution de la concentration en TCE. Après 24 jours d'incubation, le TCE est complètement transformé en cis-1,2-DCE.

Entre 24 et 67 jours d'expérience, la composition en solvants chlorés ne varie pas ; une autre phase de latence de 43 jours est donc observée. La suite de l'expérience est caractérisée par l'apparition simultanée de CV et la disparition progressive du cis-1,2-DCE. Entre 67 et 149 jours d'incubation, environ 90 % du cis-1,2-DCE sont transformés en CV.

Cette expérience confirme l'occurrence de la biodégradation du TCE en CV. Cette dernière est incomplète et favorise l'accumulation de cis-1,2-DCE et de CV. Il convient donc de remarquer que le ratio 5 : 1 appliqué est adapté pour soutenir la déchloration réductrice complète du TCE jusqu'au CV. Cela est cependant insuffisant pour soutenir la déchloration réductrice complète du TCE en Ethylène. La figure 11.7 ci-dessous évoque les évolutions des concentrations en chloroéthènes avec un ratio Propionate/TCE 10 : 1.

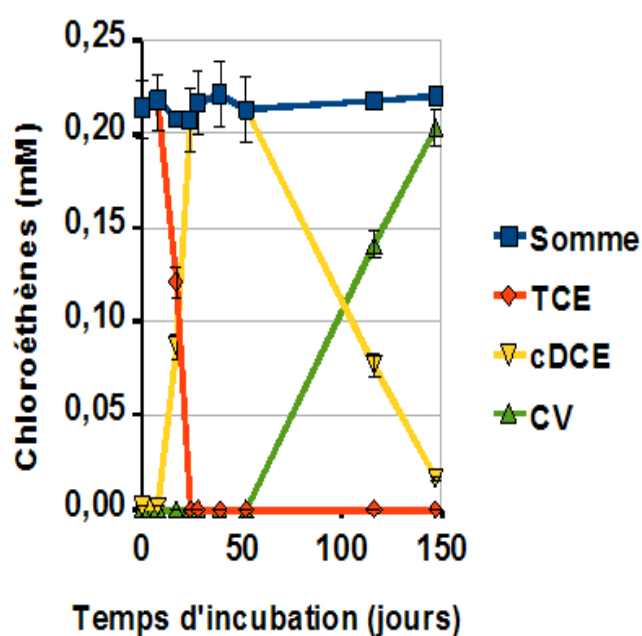


FIGURE 11.7 – Evolution des concentrations en chloroéthènes avec un ratio 10 : 1

Les résultats obtenus avec un ratio 10 : 1 sont relativement similaires à ceux qui ont été présentés avec le ratio 5 : 1.

La figure 11.7 ci-dessus confirme que le cis-1,2-DCE et le CV sont les produits finaux après 150 jours d'incubation.

Le temps de latence (8 jours) ainsi que le temps nécessaire à la biodégradation complète du TCE en cis-1,2-DCE (16 jours) sont les mêmes que pour le ratio 5 : 1.

Le temps de latence observé entre la transformation du TCE et du cis-1,2-DCE est légèrement plus faible qu'avec le ratio 5 : 1, celui-ci est égal à 28 jours.

Dans le microcosme où le ratio 10 : 1 est utilisé, la composition finale est sensiblement la même que pour le ratio 5 : 1 ; c'est-à-dire 90 % de Chlorure de Vinyle et 10 % en cis-1,2-DCE, en pourcentage molaire. La biodégradation incomplète du TCE en CV est donc bien confirmée dans ce microcosme ; le ratio 10 : 1 reste cependant insuffisant pour favoriser la transformation complète du TCE en éthylène.

Comme nous avons pu l'observer dans les différents réacteurs utilisés, le ratio entre la concentration en propionate et celle en TCE a une influence sur la biodégradation du TCE.

Le temps de latence est notamment important ; en effet, avec les études sur le ratio Propionate/TCE, l'activité déchloratrice est précédée d'une phase de latence. Cependant, l'influence de cette phase est difficile à étudier et particulièrement à modéliser.

Un compromis doit être cependant trouvé. En effet, si le ratio appliqué est trop faible, comme cela a pu être décelé avec le ratio 2 : 1, la déchloration réductrice des chloroéthènes sera ineffective. Au contraire, si le ratio est trop élevé, cela induirait des phénomènes de colmatage biologique, favorisant l'accumulation des micro-organismes dans les pores, et éventuellement une production importante de méthane (Fennell et Gossett (1999)).

L'étude effectuée par Isalou et al. (1998)) a démontré que le fait de faire varier les ratios molaires Méthanol/PCE entre 1,4 et 7,5 a peu d'effet sur la déchloration réductrice du PCE et du TCE en CV. En revanche, il semble que la diminution de ce ratio entraîne une diminution significative de taux de conversion de CV en Ethylène.

Le ratio molaire entre le donneur d'électrons utilisé pour la génération d'hydrogène et le polluant d'origine doit donc être choisi judicieusement afin d'empêcher l'accumulation de sous-produits de dégradation toxiques ou inhibant la déchloration réductrice.

11.2 Les microcosmes du site réel

Dans la partie précédente, nous avons mis en évidence trois paramètres majeurs influençant la déchloration réductrice des chloroéthènes en présence de la population bactérienne KB-1. En particulier, le type et la quantité de matière organique utilisée pour la génération d'hydrogène doivent être choisis judicieusement.

L'étude des différentes données physico-chimiques du site étudié a permis de mettre en évidence la déchloration réductrice incomplète du PCE et spécifiquement la détection de sous-produits de dégradation comme le TCE, le cis-1,2-DCE, le CV et les chlorures (chapitre 13). Afin d'obtenir des informations plus précises sur la population bactérienne indigène du site, nous avons décidé de réaliser plusieurs microcosmes. L'analyse des différents résultats nous permettra de répondre à certaines interrogations ; en particulier estimer si la déchloration réductrice complète du PCE est possible avec la population bactérienne présente dans le sous-sol. Les résultats sont détaillés en fonction de chaque point étudié : Pz62, Pz89, Pz90 et Pz65 (cf figure 13.1, chapitre 13). Auparavant, les compositions chimiques initiales vont être évoquées dans le premier paragraphe de ce chapitre.

11.2.1 Compositions initiales des microcosmes du site réel

Les microcosmes destinés à l'étude du site réel ont été préparés selon le même protocole que les autres réacteurs. Globalement, trois types de microcosmes ont été réalisés :

- des microcosmes avec des eaux souterraines du site sans dopage,
- des microcosmes avec des eaux souterraines, du PCE et sans matière organique,
- des microcosmes avec des eaux souterraines, du PCE et du propionate.

Le tableau 11.4 ci-après illustre les différentes conditions expérimentales des microcosmes du site.

Tous ces microcosmes sont réalisés en absence de phase solide. Nous n'avons pas été en mesure de nous procurer des sédiments aux points Pz62, Pz89, Pz90 et Pz65. Les trois premiers points sont situés au niveau du bâtiment principal avec une dalle de béton de plusieurs centimètres d'épaisseur en guise de sol.

11.2.2 Le point Pz62

Le point Pz62 est très proche de la zone source ; les microcosmes préparés à partir d'eaux souterraines prélevées dans le piézomètre Pz62 permettront de répondre à certaines interrogations à propos du comportement de la zone source.

Nom réacteur	Concentration initiale en PCE ajouté (mM)	Concentration initiale en propionate (mM)
Pz62	-	-
Pz62-PCE	1	-
Pz62-Propio	-	6.85
Pz89	-	-
Pz89-PCE	1	-
Pz89-Propio	-	6.85
Pz90	-	-
Pz90-PCE	1	-
Pz90-Propio	-	6.85
Pz65	-	-
Pz65-PCE	1	-
Pz65-Propio	-	6.85

TABLE 11.4 – Conditions de préparation des microcosmes du site réel

11.2.2.1 Les microcosmes Pz62 et Pz62-PCE

Le microcosme Pz62 est considéré comme un réacteur témoin où seuls 200 mL d'eaux souterraines provenant de Pz62 ont été placés dans la bouteille. La figure 11.8 ci-après expose l'évolution de la concentration en solvants chlorés en fonction du temps d'incubation.

Les eaux souterraines prélevées sur le point Pz62 qui ont été utilisées pour la préparation des microcosmes comprennent une phase huileuse qui peut potentiellement renfermer des quantités non négligeables de solvants chlorés. En effet, le point Pz62 est très proche de la zone source de pollution où une hauteur non négligeable de LNAPL sous forme d'huiles minérales est présente. La biodégradation de cette phase huileuse impliquerait alors la libération de quantités significatives de composés organochlorés.

Cela confirme cette hypothèse car durant les 30 premiers jours de l'expérience, la somme totale des solvants chlorés est en augmentation importante. Lors des 40 jours suivants, les teneurs en chloroéthènes restent constantes ; comme le confirme la somme des chloroéthènes qui est sensiblement la même durant cette période. La composition chimique de ce microcosme regroupe uniquement du TCE et du cis-1,2-DCE.

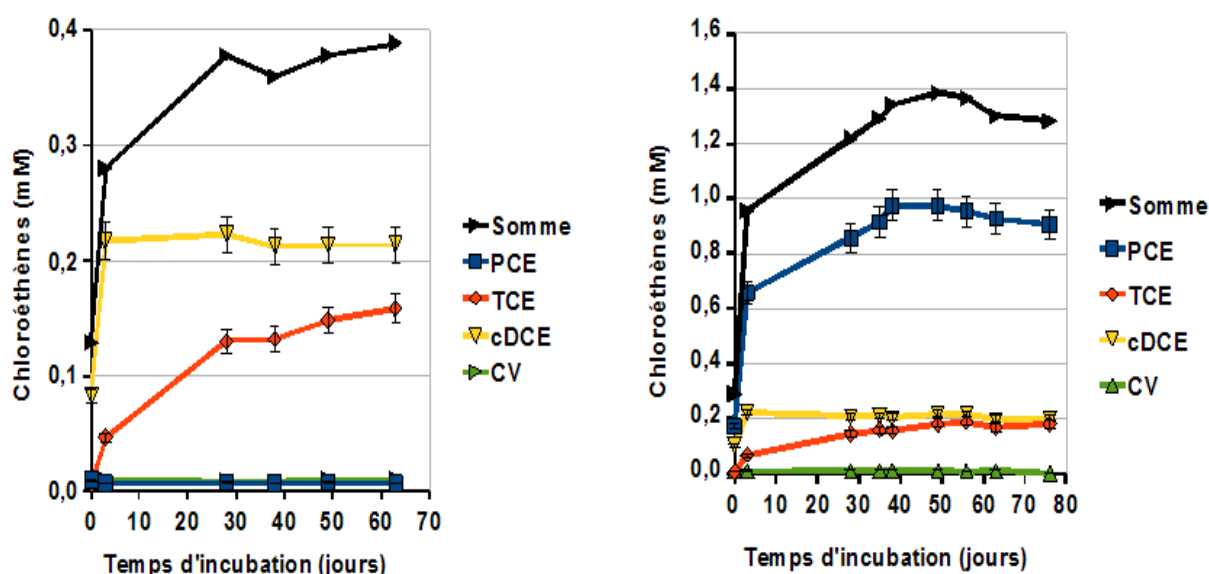


FIGURE 11.8 – Evolution de la concentration en chloroéthènes sur Pz62 (à gauche) et Pz62-PCE (à droite)

Néanmoins, du fait que nous n’observons pas la formation de sous-produits de dégradation durant les 40 derniers jours de l’expérimentation, la biodégradation des chloroéthènes n’est pas observée dans ce réacteur. Il est à noter également que l’ajout du PCE n’a aucune influence et que la concentration initiale en PCE (1 mM) a été retrouvée après une quarantaine de jours d’expérimentation.

11.2.2.2 Le microcosme Pz62-Propio

La figure 11.9 ci-après expose l’évolution des concentrations en chloroéthènes observée sur le microcosme Pz62-Propio.

Les résultats sont similaires aux expériences précédentes. En effet, nous observons une augmentation de la somme des solvants chlorés qui doit également avoir pour origine une phase surnageante d’huiles minérales et ce durant les 30 premiers jours de l’expérience. Ces huiles pourraient être dégradées en composés organiques de chaîne plus petite ; cela entraînerait la mise à l’équilibre des solvants chlorés dissous dans les huiles avec la phase aqueuse.

Dans la suite de l’expérience, aucune formation de sous-produits de dégradation autres que ceux présents initialement n’a été mise en évidence.

En revanche, une activité sulfato-réductrice importante a pu être mise en évidence sur ce microcosme.

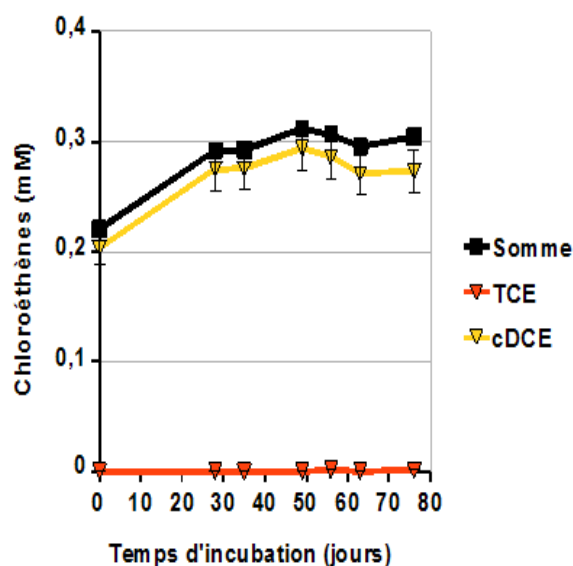


FIGURE 11.9 – Evolution de la concentration en chloroéthènes dans le microcosme Pz62-Propio

En effet, la figure 11.10 ci-dessous démontre, d'une part la conversion complète des sulfates et d'autre part la précipitation de sulfure de fer (Kennedy *et al.* (2006)).

Globalement, nous pouvons conclure à propos du point Pz62 que tous les facteurs nécessaires à la biodégradation du PCE et de ses sous-produits ne sont pas tous réunis. En effet, il semble que la quantité de matière organique dissoute dans les eaux souterraines ne soit pas suffisante pour générer l'hydrogène nécessaire à la dégradation du PCE. L'absence de sédiments dans les microcosmes avec de l'eau provenant de Pz62 est uniquement due à des impossibilités d'ordre technique.

Il est en revanche intéressant de noter que le propionate stimule l'activité sulfato-réductrice de façon significative et non pas les bactéries déchloratrices. Ce résultat laisse alors supposer que les eaux souterraines prélevées sur Pz62 ne contenaient pas de micro-organismes déchlorateurs capables de stimuler la biodégradation du cis-1,2-DCE en Ethylène.

11.2.3 Le point Pz89

Le point Pz89 est situé à 45 mètres au droit de la zone source de pollution (cf figure 13.1, chapitre 13). Dans ce piézomètre, une hauteur importante de LNAPL's sous forme d'huiles minérales est également présente.



FIGURE 11.10 – Photographie illustrant la précipitation du sulfure de fer dans le microcosme Pz62-Propio

11.2.3.1 Les microcosmes Pz89 et Pz89-PCE

La figure 11.11 ci-dessous illustre l'évolution de la concentration en chloroéthènes en fonction du temps d'incubation respectivement pour le microcosme Pz89 et Pz89-PCE.

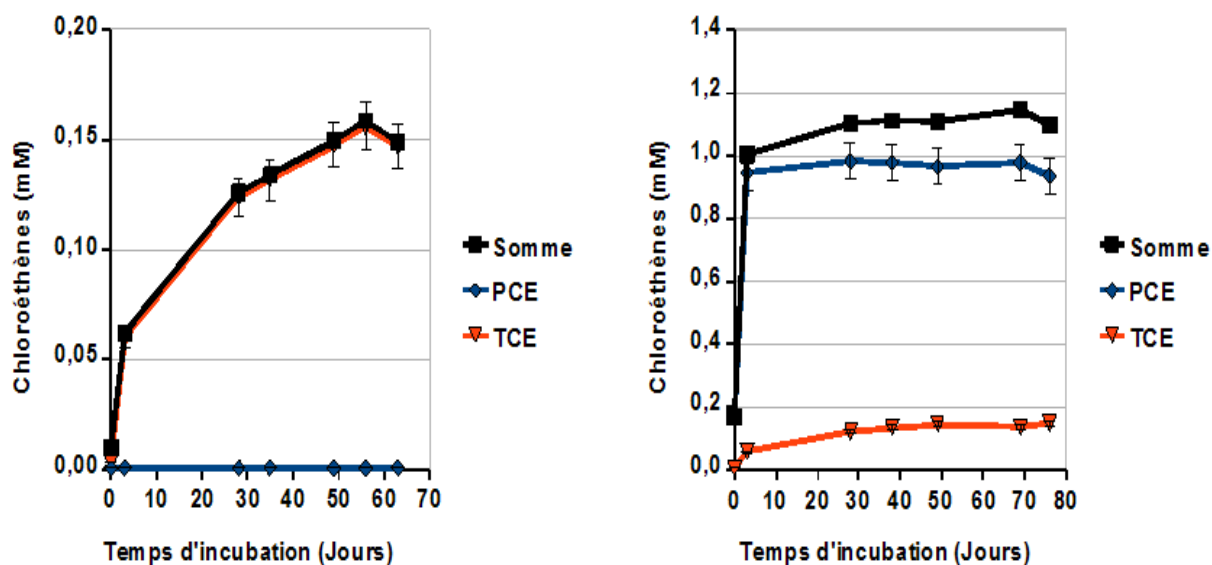


FIGURE 11.11 – Evolution des concentrations en chloroéthènes sur Pz89 et Pz89-PCE

Les résultats sont relativement similaires à ceux qui ont été observés sur Pz62 et Pz62-PCE. En effet, la concentration totale en solvants chlorés est en augmentation dans les deux microcosmes, Pz89 et Pz89-PCE. Ces fluctuations de concentrations sont probablement dues à la présence d'huiles minérales ; les

solvants chlorés étant solubles dans ces huiles.

Il est à noter que la nature des polluants présents dans les deux microcosmes n'évolue pas durant l'expérience. En effet, pour Pz89, le TCE est très majoritaire et le reste jusqu'à la fin de l'expérience alors que pour Pz89-PCE, le PCE est le composé majoritaire (1 mM), suivi par le TCE. La déchloration réductrice des chloroéthènes dans ces deux réacteurs ne peut donc pas être démontrée.

11.2.3.2 Le microcosme Pz89-Propio

La figure 11.12 ci-dessous décrit les évolutions des teneurs en solvants chlorés présents dans le microcosme Pz89-Propio.

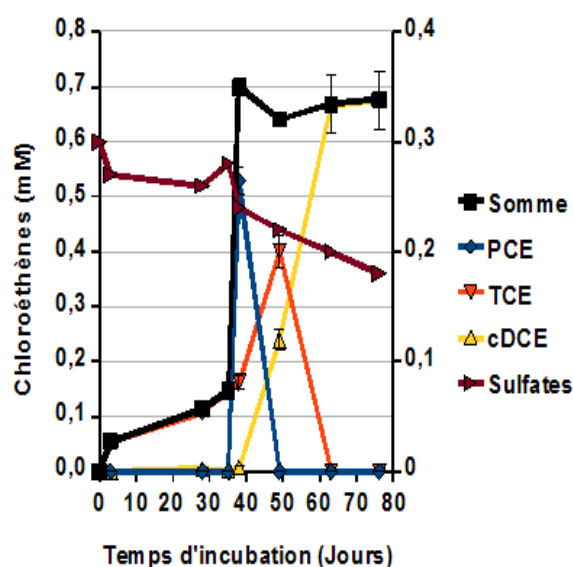


FIGURE 11.12 – Evolution des concentrations en chloroéthènes sur Pz89-Propio

En présence de propionate, des différences apparaissent entre les microcosmes préparés avec des eaux souterraines prélevées sur le point Pz89.

Durant les 30 premiers jours de l'expérience, nous observons une augmentation de la concentration totale en chloroéthènes ; cela en raison de la présence d'huiles minérales, les solvants chlorés étant fortement solubles dans cette phase. Au fur et à mesure de la biodégradation des huiles minérales, les solvants chlorés sont remobilisés et dissous dans la phase aqueuse du microcosme.

Ce microcosme Pz89-Propio révèle également une activité déchloration caractérisée par la conversion complète et rapide du PCE en cis-1,2-DCE en 20 jours. Le faible nombre de points que nous avons à notre disposition ne nous permet pas de déterminer avec précision une constante de biodégradation selon

le modèle du premier ordre pour le PCE et le TCE. Dans la suite de l'expérience, les teneurs en cis-1,2-DCE restent relativement constantes pendant 50 jours.

Nous avons observé une activité sulfato-réductrice prépondérante, caractérisée par la formation de sulfure de fer et par une diminution rapide de la teneur en sulfates. Cela est illustré par la figure 11.12.

Deux hypothèses dominent au sujet de la dégradation incomplète du PCE observée avec le microcosme Pz89-Propio. Il est possible que les bactéries responsables de la dégradation du cis-1,2-DCE en l'Éthylène ne soient pas actives dans la zone du site, voire absentes. L'autre explication pourrait être que les conditions physico-chimiques nécessaires à la biodégradation du cis-1,2-DCE et du CV ne soient pas réunies et notamment que l'environnement géochimique ne soit pas suffisamment réducteur.

Le point Pz89 fournit des éléments intéressants quant à la nature de l'environnement redox présent dans la zone du point. En effet, des conditions réductrices et plus précisément sulfato-réductrices sont actives ; la diminution de la teneur en sulfates ainsi que la précipitation de sulfure de fer confirment l'activité sulfato-réductrice. Plusieurs études ont mis en évidence la biodégradation des chloroéthènes en conditions sulfato-réductrices (Heimann et al. (2005), Aulenta et al. (2008)). Les études que nous avons effectuées démontrent que dans cette zone, la biodégradation du PCE jusqu'au cis-1,2-DCE est possible avec du propionate comme donneur d'électrons.

Plusieurs hypothèses peuvent être alors émises pour expliquer l'absence de dégradation du cis-1,2-DCE :

- les concentrations en matière organique ne sont peut-être pas suffisamment élevées pour générer suffisamment d'hydrogène et ainsi les conditions physico-chimiques de biodégradation ne sont pas réunies,*
- les bactéries spécifiquement impliquées dans la conversion du cis-1,2-DCE en CV sont absentes dans les prélèvements d'eaux souterraines issues du point Pz89.*

11.2.4 Le point Pz90

Le point Pz90 est situé à 147 mètres au droit de la zone source de pollution en PCE et présente une phase surnageante de LNAPL's moins importante que sur Pz62 et Pz89.

11.2.4.1 Les microcosmes Pz90 et Pz90-PCE

La figure 11.13 ci-après illustre les résultats obtenus avec les microcosmes respectivement PZ90 et Pz90-PCE.

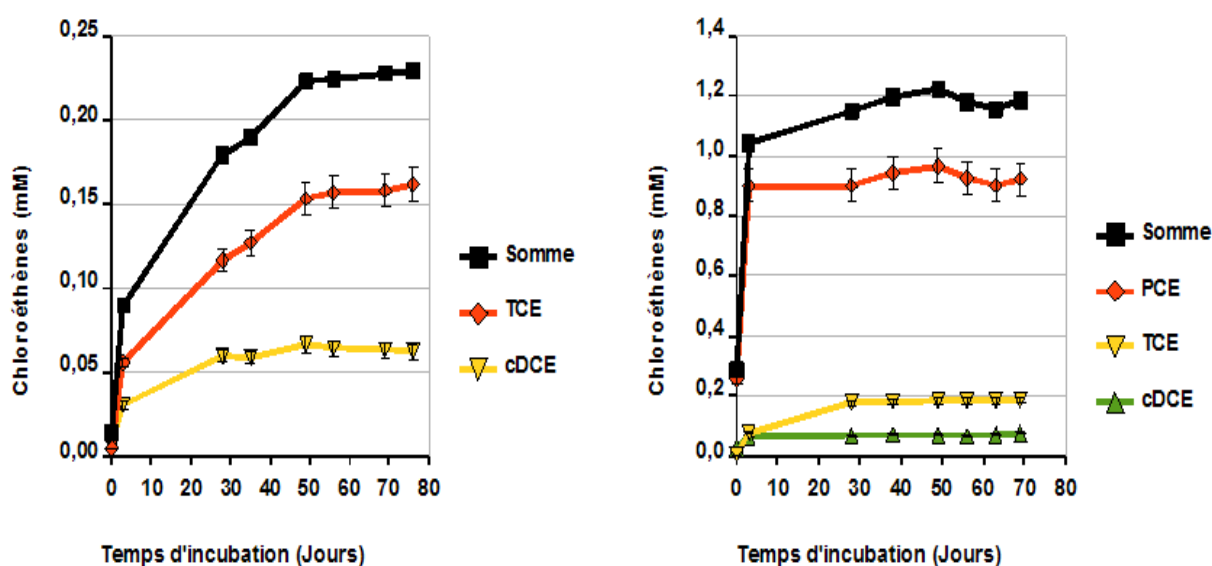


FIGURE 11.13 – Evolution de la concentration en chloroéthènes dans les microcosmes Pz90 et Pz90-PCE

Les résultats des suivis des microcosmes Pz90 et Pz90-PCE sont similaires à ceux évoqués précédemment (figure 11.8 et 11.11).

En effet, les graphes obtenus démontrent deux phases distinctes :

- une phase où les concentrations en chloroéthènes sont en augmentation,
 - la deuxième phase est caractérisée par des concentrations stables quels que soient les solvants chlorés.
- Ces expériences permettent donc de confirmer que les chloroéthènes présents dans ces deux microcosmes Pz90 et Pz90-PCE ne sont pas dégradés.

11.2.4.2 Le microcosme Pz90-Propio

Evolution des paramètres physico-chimiques

La figure 11.14 ci-après illustre les évolutions de concentrations en chloroéthènes dans le microcosme Pz90-Propio.

L'évolution des teneurs en chloroéthènes sur le microcosme Pz65-Propio met en évidence une augmentation de la concentration totale en solvants chlorés. Cela doit probablement être dû à la présence d'hydrocarbures d'huiles minérales ; les solvants chlorés étant solubles dans cette phase surnageante. La dégradation de ces huiles minérales entraîne la dissolution des solvants chlorés dans la phase aqueuse du microcosme. Cette phase de remobilisation des solvants chlorés s'accompagne d'une diminution de la concentration en sulfates et de la formation d'un précipité de sulfure de fer. Après 60 jours d'incubation,

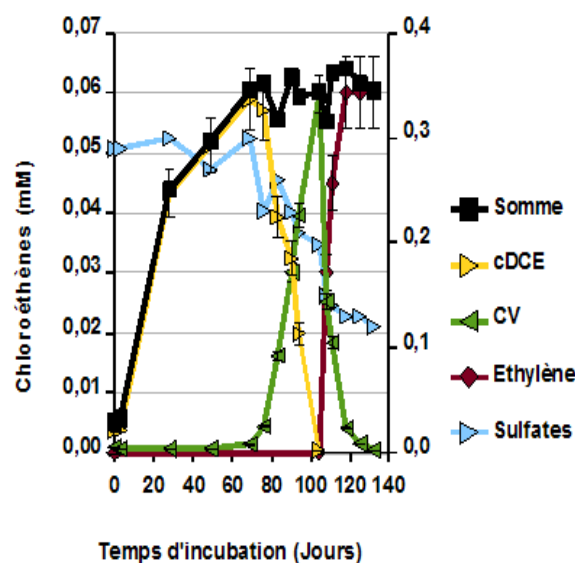


FIGURE 11.14 – Evolution des concentrations en chloroéthènes sur Pz90-Propio

la teneur en cis-1,2-DCE décroît et s'accompagne de la formation de chlorure de vinyle. Ce dernier est également dégradé, la diminution de sa concentration entre 100 et 140 jours d'incubation le confirme. La dégradation du CV s'accompagne également de la production d'Ethylène. Cela suggère que le microcosme Pz65-Propio est le siège d'une activité déchloratrice complète, avec la conversion complète du cis-1,2-DCE en Ethylène.

Le nombre de points significatifs que nous avons à notre disposition peut nous permettre de déterminer une constante de dégradation pour le cis-1,2-DCE et pour le CV. Cette opération est détaillée dans le chapitre 14.

11.2.5 Le point Pz65

11.2.5.1 Les microcosmes Pz65 et Pz65-PCE

La figure 11.15 ci-après présente les évolutions des concentrations en chloroéthènes sur Pz65 et Pz65-PCE.

Globalement, nous pouvons formuler les mêmes faits que ceux qui ont été évoqués sur les 3 autres points Pz62, Pz89 et Pz90. En effet, les teneurs totales en solvants chlorés augmentent pendant les 40 à 50 premiers jours de l'expérience, ce qui doit être dû à la décomposition des huiles minérales. Cela résulte de la libération et la dissolution des solvants chlorés en phase aqueuse.

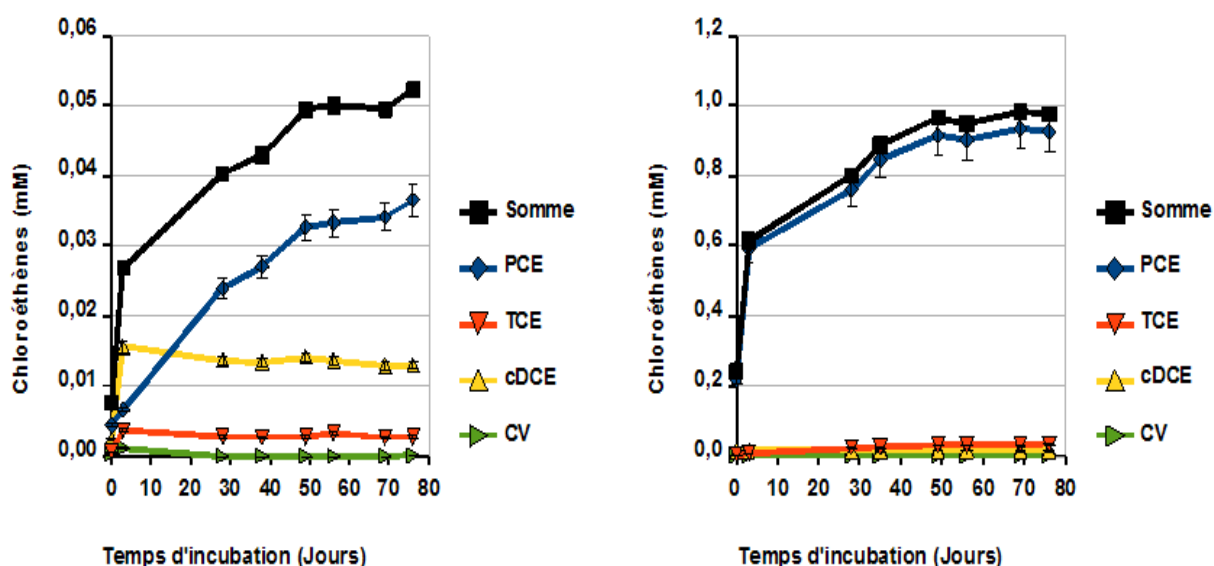


FIGURE 11.15 – Evolution des concentrations en chloroéthènes sur Pz65 et Pz65-PCE

En revanche, pour la suite de l'expérience, l'évolution des chloroéthènes aussi bien en terme de somme que de composition chimique reste inchangée.

11.2.5.2 Le microcosme Pz65-Propio

Evolution des teneurs en chloroéthènes

Le suivi des concentrations en chloroéthènes dans le microcosme Pz65-Propio est représenté sur la figure 11.16 ci-après.

L'évolution des chloroéthènes sur Pz65-Propio démontre également une élévation de la concentration totale en solvants chlorés durant les 40 premiers jours de l'expérience. La présence d'hydrocarbures d'huiles minérales doit encore probablement expliquer ce résultat. Durant cette phase, il a été également observé que les sulfates ont été complètement dégradés ; la présence de sulfure de fer suggère fortement que les sulfates ont été transformés en sulfures. En raison d'une quantité significative de Fe(II), la précipitation de sulfure de fer de couleur noire confirme cette hypothèse. Une activité sulfato-réductrice en présence de concentrations significatives en propionate est donc fortement supposée.

La figure 11.16 ci-après démontre également la formation de sous-produits de biodégradation tels que le CV et l'Ethylène.

Ainsi, la biodégradation anaérobie complète du cis-1,2-DCE en Ethylène est confirmée ; le potentiel redox (-192 mV) mesuré durant cette phase confirme que nous sommes dans des conditions sulfato-

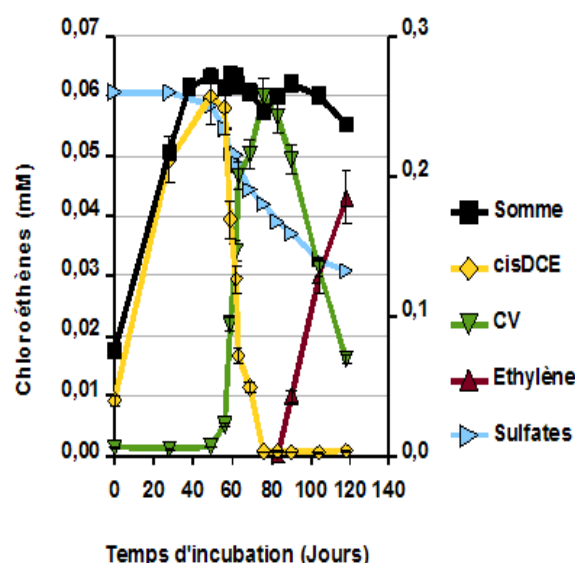


FIGURE 11.16 – Evolution des concentrations en chloroéthènes sur Pz65-Propio

réductrices (US-EPA (1998)). Le propionate semble donc également apte à soutenir la dégradation du cis-1,2-DCE en Ethylène sur ce point. Les différents points que nous avons à notre disposition vont être utilisés pour la quantification des cinétiques de biodégradation du cis-1,2-DCE et du CV.

11.3 En résumé

L'étude de la biodégradation des solvants chlorés à l'échelle microcosme nous a permis de mettre en évidence une activité bactérienne uniquement en présence de propionate. Cela démontre qu'un manque de matière organique biodégradable peut être la cause de l'accumulation de PCE, de TCE et de cis-1,2-DCE sur les autres réacteurs.

Le propionate de sodium est un donneur d'électrons fermenté lentement, ce qui favorise la génération de faibles quantités d'hydrogène (Fennell et al. (1997)). Une concentration plus faible en hydrogène est plus favorable et permet aux micro-organismes déchlorateurs de rivaliser efficacement avec les micro-organismes méthanogènes et ainsi d'empêcher la méthanogénèse, cela en raison du niveau seuil en hydrogène qui est plus élevé avec la méthanogénèse qu'avec la déchloration réductrice (Ballapragada et al. (1997a), Luijten et al. (2004)). Tous les réacteurs enrichis en propionate n'ont révélé aucune trace de méthane, ce qui confirme l'absence de méthanogénèse dans les microcosmes.

Deux mécanismes redox ont été démontrés avec les microcosmes enrichis en propionate : la déchloration réductrice et la sulfato-réduction. Or, plusieurs études ont montré que les sulfates ont des influences

différentes sur la déchloration réductrice des chloroéthènes et notamment aucune inhibition (Hoelen et Reinhard (2004)), une inhibition partielle (Cabirol et al. (1998)) voire complète même en présence d'un excès de H_2 (Nelson et al. (2002)). Les différentes expériences ont montré que la sulfato-réduction était le processus redox prépondérant dans les microcosmes enrichis en propionate. Il semblerait même que des conditions sulfato-réductrices soient nécessaires pour que les dégradations du cis-1,2-DCE et du CV se produisent. En effet, c'est uniquement lorsque le potentiel redox atteint une valeur proche de -200 mV/ESH que la déchloration réductrice se produit, cette valeur de Eh étant caractéristique d'un environnement réducteur (US-EPA (1998)).

Dans la suite de ce travail, nous allons donc simuler la biodégradation des chloroéthènes sur une autre échelle laboratoire qui nous permettra de confirmer ou d'infirmer les résultats que nous avons obtenus dans les microcosmes. L'influence de l'écoulement sera particulièrement étudiée.

Chapitre 12

L'échelle colonne

Sommaire

12.1	Caractérisation de la matrice solide de la colonne	169
12.2	Caractérisation hydrodynamique de la colonne	171
12.3	Etablissement d'un environnement réducteur dans la colonne	174
12.4	Les expériences de biodégradation	176
12.5	En résumé	180

Le développement des expérimentations dans une colonne de biodégradation s'est révélé être une opération longue et difficile à mettre en oeuvre. En particulier, cela nécessite des contrôles fréquents du dispositif et des paramètres physico-chimiques.

Le déroulement des expériences sur colonne peut être décomposé selon 7 étapes distinctes :

- 1 : choix des matériaux et conception du dispositif expérimental,
- 2 : réalisation du montage,
- 3 : tests d'étanchéité de la totalité du système,
- 4 : caractérisation hydrodynamique de la colonne,
- 5 : injection de concentrations définies en solvants chlorés afin d'obtenir un bilan de masse satisfaisant entre l'entrée et la sortie de la colonne,
- 6 : mise en conditions anaérobies consistant à réduire le sol et à inoculer la colonne avec des eaux souterraines prélevées sur le site,
- 7 : étude de la biodégradation du PCE selon plusieurs conditions physico-chimiques.

En parallèle aux expérimentations dans la colonne, la caractérisation de la matrice solide de l'aquifère a été effectuée. Ce chapitre exposera dans un premier temps la caractérisation de la matrice solide de l'aquifère utilisé, puis les propriétés de la colonne. Enfin, les expériences de biodégradation seront détaillées selon 2 volets : l'influence des accepteurs d'électrons qui ont été représentés par les sulfates, et celle de la matière organique.

12.1 Caractérisation de la matrice solide de la colonne

La matrice solide de l'aquifère prélevée sur le site, constituant la phase solide de la colonne, a été analysée en laboratoire. Les caractéristiques physico-chimiques de cette phase solide sont reportées dans le tableau 12.1 ci-dessous.

Paramètre	Limite de quantification	Teneur mesurée
Azote Kjeldahl	0,5 μg de N par g	$76 \pm 8 \mu\text{g}$ de N par g
COT	7000 μg de COT par g	$<7000 \mu\text{g}$ de COT par g
Fe(Total)		$6157 \pm 15 \mu\text{g.g}^{-1}$
P(Total)		$87 \pm 25 \mu\text{g.g}^{-1}$

TABLE 12.1 – Caractéristiques physico-chimiques des sédiments de la colonne

Les concentrations en fer total mesurées dans la matrice solide de la colonne semblent être relativement faibles par rapport à des milieux tels qu'un estuaire, de l'eau douce ou un environnement marin ; dont la valeur moyenne est estimée à 45 mg.g^{-1} (Coughtrey et Thorne (1983)).

Les teneurs en nutriments, notamment en azote réduit (Kjeldahl) et en phosphore, sont très faibles ; ce qui supposerait un manque de nutriments dans les sédiments que nous avons prélevés.

La concentration en COT que nous avons obtenue est faible ; cette teneur est équivalente à un pourcentage de COT inférieur à 0,7 %. Cette valeur de concentration en COT est difficile à interpréter car la limite de quantification de la méthode utilisée est élevée. En effet, la concentration réelle en COT peut éventuellement être très inférieure à la limite de quantification de la méthode analytique utilisée. Ce résultat est donc à prendre avec précaution.

La matrice solide de la colonne a été analysée par diffractométrie afin d'acquérir des informations sur la minéralogie de cette phase (cd annexe A).

Les résultats de ce diffractogramme mettent en évidence les minéraux suivants : le Quartz, la Microline, l'Orthoclase, la Clinocllore, l'Albite et l'Illite.

Le quartz est le minéral majoritaire constituant la matrice solide de la colonne ; d'autres composés minéraux classiques tels que ceux cités dans le paragraphe précédent sont également présents. Des sulfures de fer, tels que la pyrite, la marcassite ou la pyrrhotite, n'ont en revanche pas été détectés. Une autre phase cristalline minoritaire n'a pas été identifiée en raison d'un manque au niveau des données de référence. Les présences de composés minéraux, inorganiques ou organiques amorphes ne sont également pas à exclure ; la technique analytique se révèle inadaptée pour la détection de phases amorphes.

La caractérisation de ce sous-sol par plusieurs techniques a fourni quelques informations intéressantes. C'est un milieu relativement pauvre en COT et en nutriments. De plus, il ne semble pas que cette matrice solide contienne de sulfures de fer.

Les quantités significatives de Fer total qui ont été mesurées dans cette phase solide laissent présager que celle-ci présente un caractère plutôt aérobie. Cette propriété ne favorise pas la déchloration réductrice des chloroéthènes très substitués comme le PCE, sa biodégradation est prépondérante dans un environnement anaérobie (Aulenta et al. (2006)). En raison de contraintes d'ordre technique, nous avons été contraints d'utiliser ce sous-sol pour nos expérimentations dans la colonne.

12.2 Caractérisation hydrodynamique de la colonne

12.2.1 La distribution des Temps de Séjour

Le temps de séjour ou temps de résidence est un facteur à prendre en compte lors du processus de biodégradation car celui-ci peut avoir un impact significatif sur les constantes de biodégradation des chloroéthènes.

Le temps de séjour dépend également d'un grand nombre d'autres paramètres dont la géométrie et la hauteur de la colonne, la porosité et le type d'alimentation utilisé.

Plusieurs expériences ont été effectuées selon des débits d'alimentation croissants, de 0,1 à 0,9 mL.min⁻¹.

Le tableau 12.2 ci-dessous expose les différentes conditions opératoires lors des expériences de traçage.

Température	20°C
Concentration en KCl	0,1 g.L ⁻¹
Débits d'alimentation appliqués	0,1-0,3-0,5-0,7-0,9 mL.min ⁻¹

TABLE 12.2 – Conditions opératoires appliquées lors de la détermination de la DTS dans la colonne

La conductivité de la solution en sortie de colonne est suivie en fonction du temps. La figure 12.1 ci-dessous représente un exemple d'une expérience réalisée avec un débit d'alimentation de 0,7 mL.min⁻¹.

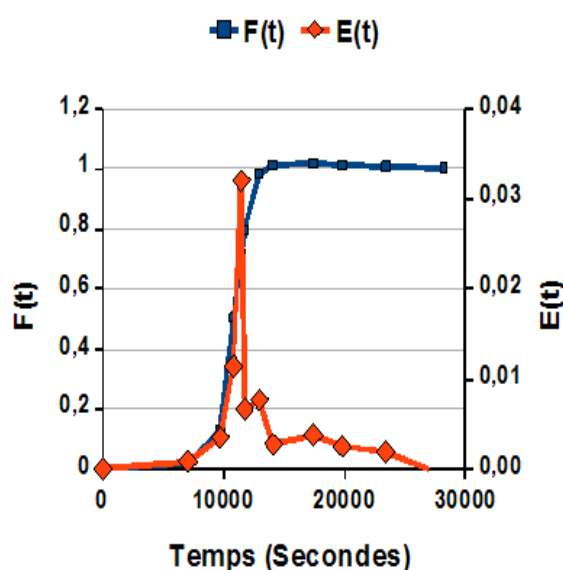


FIGURE 12.1 – Exemple de la distribution du temps de séjour pour une injection échelon avec un débit d'alimentation appliqué de 0,7 mL.min⁻¹

Globalement, toutes les expériences de traçage, effectuées pour chaque débit d'alimentation, révèlent des évolutions similaires.

Toutes les courbes de traçage confirment que la colonne présente un comportement piston au début de l'expérience. Cela est suivi par une montée relativement importante ; jusqu'à atteindre une déformation plus ou moins importante selon le débit. Cette déformation caractérise bien un écoulement de type dispersif.

C'est à partir des courbes $E(t)$ et $F(t)$ que les temps de séjour moyens peuvent être déterminés. La fonction F met en évidence un temps retard puis la mise en place d'un régime permanent rapide. Selon la courbe $E(t)$, l'écoulement au sein de la colonne peut être assimilable à un écoulement piston puis à un écoulement de type dispersif.

Les temps de séjour moyens ont été déterminés avec l'équation 2.7 et les temps de passage avec l'équation 2.8. Les résultats obtenus avec les cinq débits d'alimentation sont reportés dans le tableau 12.3 ci-dessous.

Débit d'alimentation (mL.min^{-1})	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
Temps de séjour théorique ou de passage t_p (h)	23,55	7,85	4,71	3,36	2,62
Temps de séjour moyen τ (h)	18,84	6,67	4,14	3,09	2,46
τ/t_p	0,94	0,92	0,88	0,85	0,80

TABLE 12.3 – Valeurs des temps de séjour obtenues en fonction du débit d'alimentation de la colonne

Globalement, nous pouvons remarquer que plus le débit d'alimentation est élevé, plus le rapport entre le temps de séjour moyen et le temps de passage est proche. Danckwerts (1953) a proposé pour la première fois le concept de la distribution des temps de séjour. Il est stipulé que si le temps de séjour moyen est inférieur au temps de passage, ce qui est observé dans nos expériences ; un volume mort ou stagnant V_m existe. Ce volume représente une partie du volume réactionnel qui n'est justement pas accessible au fluide. Ainsi, plus on se rapproche d'un rapport égal à 1 entre le temps de séjour moyen et le temps de passage, plus les conditions hydrodynamiques sont optimales et le volume interne de la colonne est accessible au fluide.

12.2.2 La dispersivité longitudinale

La solution analytique 1D (cf chapitre II, (9.4)) et la courbe de traçage expérimentale que nous avons obtenues sont présentées sur la figure 12.2 ci-après.

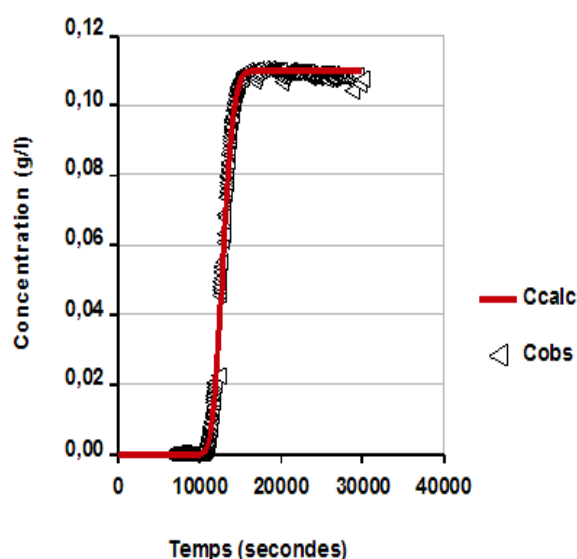


FIGURE 12.2 – Exemple des données de traçage obtenues pour un débit d'alimentation de $0,7 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ avec la solution analytique 1D correspondante

La comparaison de la solution analytique 1D avec la courbe expérimentale va nous permettre d'estimer la dispersivité longitudinale.

Pour cela, on considère que lorsque $C_e(t) = 0,5$, le volume de pores qui s'est infiltré est équivalent au facteur de retard, d'où $T = R$ et par voie de conséquence, $\text{erfc}(0) = 1$.

Le coefficient de dispersion hydrodynamique longitudinal peut alors être estimé à partir du volume de pores fixé, la dispersivité longitudinale α_x est alors déterminée à partir de la relation $\alpha_x = D_x/v$.

Les valeurs de dispersivités longitudinales en fonction du débit sont présentées dans le tableau 12.4 ci-après.

Débit d'alimentation ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
α_x (mm)	0,89	0,90	0,89	0,89	0,91

TABLE 12.4 – Valeurs des dispersivités longitudinales obtenues en fonction du débit d'alimentation de la colonne

Globalement, la valeur que nous allons utiliser dans la suite de ce travail sera la suivante :

$$\alpha_x = 0,90 \pm 0,09 \text{ mm}$$

12.2.3 L'adsorption des solvants chlorés sur les sédiments

Les tests d'adsorption que nous avons réalisés ont révélé que les concentrations en chloroéthènes étaient stables durant toute la durée de l'expérience. Cela implique finalement que dans les conditions de l'étude, les solvants chlorés ne sont pas retenus durant 10 jours.

Nous allons finalement dans la suite des expériences en colonne et également dans l'estimation des constantes de dégradation considérer que les facteurs de retard pour tous les composés organochlorés, dans les expériences sur colonne, sont égaux à 1.

12.3 Etablissement d'un environnement réducteur dans la colonne

La mise en place de conditions réductrices dans la colonne a été l'opération la plus difficile à mettre en oeuvre.

En effet, la matrice solide utilisée est plutôt aérobie, ce qui est un obstacle à l'occurrence de la déchloration réductrice des chloroéthènes. Nous avons finalement décidé de mettre en place un environnement réducteur selon les deux étapes suivantes :

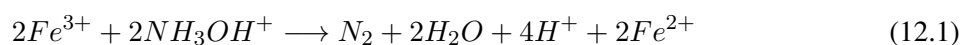
- la réduction des oxyhydroxydes de fer amorphes par de l'hydroxylamine,
- l'utilisation de la population bactérienne indigène du site pour dégrader le Fe(III) en Fe(II).

Cette démarche a finalement porté ses fruits et un environnement fortement réducteur a pu être installé dans le milieu poreux.

Dans la suite de cette partie, les deux étapes nécessaires à l'établissement d'un milieu réducteur sont relatées.

12.3.1 Réduction des oxyhydroxydes de fer amorphes par l'hydroxylamine

L'équation 12.1, relative à la réaction entre le Fe(III) et le chlorhydrate d'hydroxylammonium (NH_3OH^+ , Cl^-), est l'expression suivante :



Nous nous sommes ensuite basés sur la teneur totale qui a été mesurée en laboratoire : $6157 \mu\text{g.g}^{-1}$ en fer total. Connaissant le volume total de phase solide de la colonne, égal à 447 g, nous pouvons aisément calculer la quantité de fer total présente dans la colonne. Cela équivaut à 2,75 g de Fer total dans la colonne, soit 0,05 mol de fer total. Les coefficients stoechiométriques sont tels que les quantités de matière de fer et d'hydroxylamine doivent être les mêmes.

Afin que la réaction soit totale, nous avons fait circuler pendant une semaine une solution d'hydroxylamine en excès de 5 g.L^{-1} .

Les analyses des échantillons à la sortie de la colonne nous ont permis de déterminer que l'action de l'hydroxylamine sur le fer présent dans la colonne a généré une masse totale de 0,81 g en fer. L'alimentation de la colonne avec la solution d'hydroxylamine en excès a finalement été arrêtée au moment où les teneurs en fer total en sortie étaient négligeables. Nous avons ensuite opté pour l'emploi de la population bactérienne pour générer l'environnement réducteur dont nous avons besoin.

12.3.2 Inoculation de la colonne par la population bactérienne

Pour l'inoculation de la colonne, nous avons choisi d'utiliser de l'eau souterraine provenant du piézomètre Pz65, qui semble être localisé dans une zone où l'environnement géochimique est plutôt réducteur. En particulier, les paramètres physico-chimiques ci-après ont été suivis régulièrement afin de mettre en évidence les conditions réductrices :

- le potentiel redox Eh,
- la teneur en fer total dissous.

La figure 12.3 ci-dessous illustre l'évolution de la concentration en fer total ainsi que celle du potentiel redox en fonction du temps, dans la colonne.

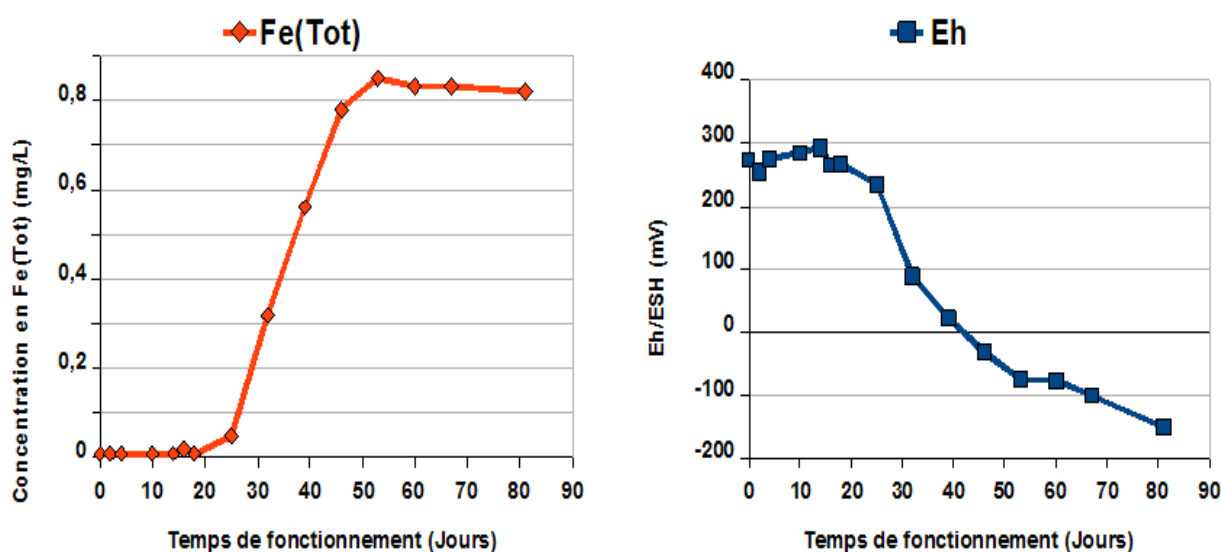


FIGURE 12.3 – Evolution de la teneur en fer total dissous et du potentiel redox en fonction du temps de fonctionnement

Cela montre qu'il a fallu environ 1 mois pour déclencher la réduction du Fe(III) en Fe(II). La biodégradation du fer est immédiatement suivie de la diminution du potentiel redox et ainsi de l'établissement de conditions réductrices. C'est à partir de ces conditions que nous avons réalisé les différentes expériences de biodégradation.

12.4 Les expériences de biodégradation

12.4.1 Biodégradation en absence de sulfates

La première expérience de biodégradation du PCE a été effectuée en absence d'ions sulfates. En effet, ces accepteurs d'électrons ont été fréquemment étudiés dans le contexte de la déchloration réductrice des chloroéthènes. L'effet des ions sulfates sur la dégradation des chloroéthènes a été souvent sujet à discussion : notamment Hoelen et Reinhard (2004) ont montré que l'élimination des sulfates n'était pas nécessaire pour dégrader les chloroéthènes alors que Nelson *et al.* (2002) ont observé l'inhibition de biodégradation des chloroéthènes par les sulfates.

L'alimentation de la colonne est réalisée avec une eau souterraine synthétique sans sulfates dont la composition chimique a été choisie selon la nature géochimique moyenne du site.

La matière organique utilisée est le propionate de sodium, qui peut être employé comme donneur d'électrons par la population bactérienne du site (chapitre 11). Une solution de propionate de sodium et de PCE a été préparée à partir de l'eau souterraine synthétique ; le mélange est placé dans une seringue en verre de 50 mL.

L'expérience a été réalisée en faisant varier le débit d'alimentation en eau synthétique. Les suivis des teneurs en chloroéthènes et des paramètres physico-chimiques usuels tels que le pH et le potentiel redox ont été effectués périodiquement.

La figure 12.4 ci-après représente l'essai en colonne en absence d'ions sulfates dans l'eau souterraine synthétique.

Cette expérience démontre que la déchloration réductrice du PCE jusqu'au cis-1,2-DCE est pour ainsi dire complète en 500 minutes, soit 8,3 heures. En revanche, en absence d'ions sulfates et d'une concentration faible en propionate (10 mg.L^{-1}), la biodégradation du PCE s'arrête au cis-1,2-DCE ; les formations de CV et d'Ethylène ne sont pas observées.

En comparaison avec les études réalisées dans des microcosmes, les résultats sont différents puisque nous avons pu démontrer la déchloration complète du cis-1,2-DCE en Ethylène. Cela peut s'expliquer par les concentrations en propionate qui sont très différentes ; en effet, dans les microcosmes, la teneur initiale

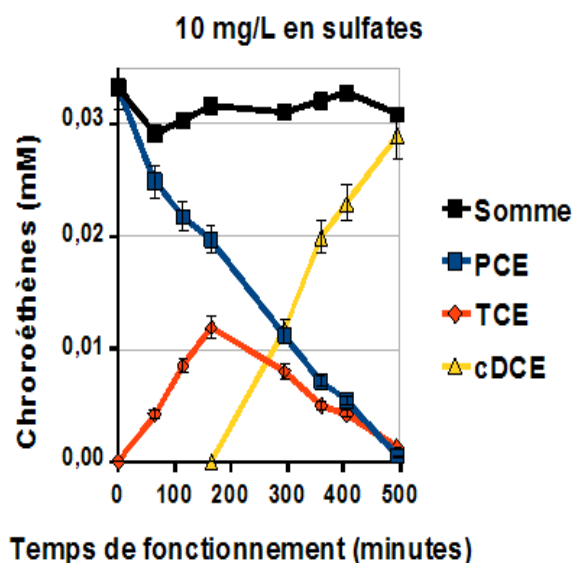


FIGURE 12.4 – Evolution des concentrations en chloroéthènes en absence d'ions sulfates

en propionate dans Pz90-Propio et Pz65-Propio était de 6,85 mM alors que cette expérience, celle-ci est seulement de 0,14 mM.

Le nombre suffisant de points que nous avons à notre disposition va nous permettre d'estimer les constantes de biodégradation du PCE et du TCE. Ces estimations vont être réalisées par l'intermédiaire d'un modèle géochimique de transport 1D, qui a été construit avec le logiciel Phreeqc-2.0 (Parkhurst et Appelo (1999)). Le chapitre 14 décrit la modélisation du transport et des réactions à l'échelle colonne.

12.4.2 Biodégradation en présence de sulfates

L'étude de l'influence des ions sulfate sur la déchloration réductrice des chloroéthènes a été effectuée en ne faisant varier que le paramètre sulfates. Ainsi, deux concentrations en sulfates différentes ont été utilisées lors de ces expérimentations : 10 et 50 mg.L⁻¹.

12.4.2.1 Avec 10 mg.L⁻¹ en sulfates

La figure 12.5 ci-après illustre un essai réalisé à l'échelle colonne avec 10 mg.L⁻¹ en ions sulfate.

Les résultats acquis lors de cette expérience restent relativement similaires à l'étude précédente.

En effet, la déchloration réductrice du PCE s'arrête au cis-1,2-DCE, avec une accumulation mineure de PCE et de TCE. Il semblerait alors que les sulfates, à faible concentration (10 mg.L⁻¹), n'inhibent pas la déchloration réductrice du PCE jusqu'au cis-1,2-DCE.

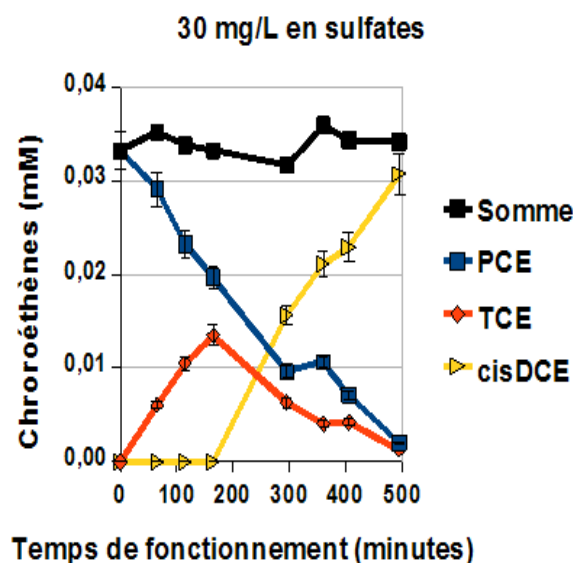


FIGURE 12.5 – Evolution des concentrations en chloroéthènes en présence de 10 mg.L⁻¹ d'ions sulfates

Or, dans les deux expériences précédentes, les teneurs en propionate sont relativement faibles, ce qui laisserait supposer que les quantités de propionate injectées dans la colonne soient trop basses. Cela impliquerait la génération de teneurs trop faibles en hydrogène pour entraîner la formation de CV et d'éthylène. Ces différentes interrogations pourront être résolues avec les différentes simulations que nous avons effectuées sous Phreeqc-2.0.

Le paragraphe suivant illustre l'expérience que nous avons effectuée avec des teneurs en sulfates proches de celles qui ont été mesurées dans les eaux souterraines contaminées du site d'étude.

12.4.2.2 Avec 50 mg.L⁻¹ en sulfates

La figure 12.6 ci-après illustre les résultats obtenus avec une teneur en sulfates de 50 mg.L⁻¹.

L'expérience effectuée en présence de concentrations en sulfates a montré deux aspects.

Le premier constat que nous pouvons formuler est que, globalement, les vitesses de biodégradation du PCE et du TCE semblent être plus élevées en présence de teneurs en sulfates plus importantes.

L'évolution des teneurs en chloroéthènes illustrée par la figure 12.6 démontre que la biodégradation des chloroéthènes s'arrête au cis-1,2-DCE. En effet, les quantités de chlorure de vinyle détectées dans les échantillons d'eau prélevés dans cette expérience restent inférieures à la limite de détection.

Il semblerait donc qu'il ne soit pas nécessaire d'éliminer les sulfates pour que la déchloration réductrice du PCE jusqu'au cis-1,2-DCE se produise. Cela a été auparavant mis en évidence par Hoelen et Reinhard

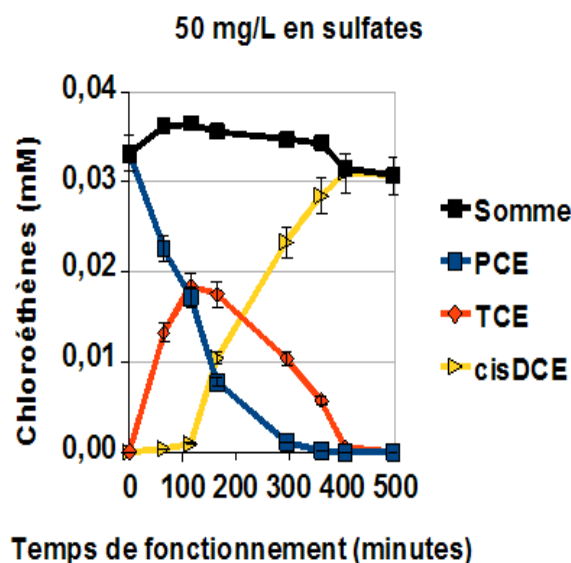


FIGURE 12.6 – Evolution des concentrations en chloroéthènes avec 50 mg.L⁻¹ d'ions sulfates

(2004) qui ont montré que des teneurs en sulfates comprises entre 100 et 250 mg.L⁻¹ n'empêchaient pas la déchloration réductrice complète des chloroéthènes de se produire. Les évolutions des teneurs en sulfates et du potentiel redox pourraient également suggérer qu'un environnement sulfato-réducteur soit nécessaire pour l'occurrence de la biodégradation des solvants chlorés dans la colonne.

12.4.3 L'effet de la teneur en propionate sur la biodégradation

Afin de déterminer si la concentration en propionate jouait un rôle dans l'accumulation de cis-1,2-DCE observée dans les expériences précédentes, nous avons enrichi le système en propionate de sodium.

Deux concentrations différentes ont été utilisées : 30 et 50 mg.L⁻¹. La figure 12.7 ci-après expose les résultats obtenus avec 30 et 50 mg.L⁻¹ en propionate, les deux expériences étant effectuées avec 50 mg.L⁻¹ en sulfates.

Des comportements similaires sont observés en faisant varier la teneur initiale en propionate dans la colonne. En effet, l'étendue de la biodégradation des solvants chlorés est sensiblement identique aussi bien avec 30 que 50 mg.L⁻¹ en propionate.

Nous pouvons alors suggérer que ces concentrations en propionate ne sont probablement pas suffisantes pour dégrader totalement le PCE en Ethylène.

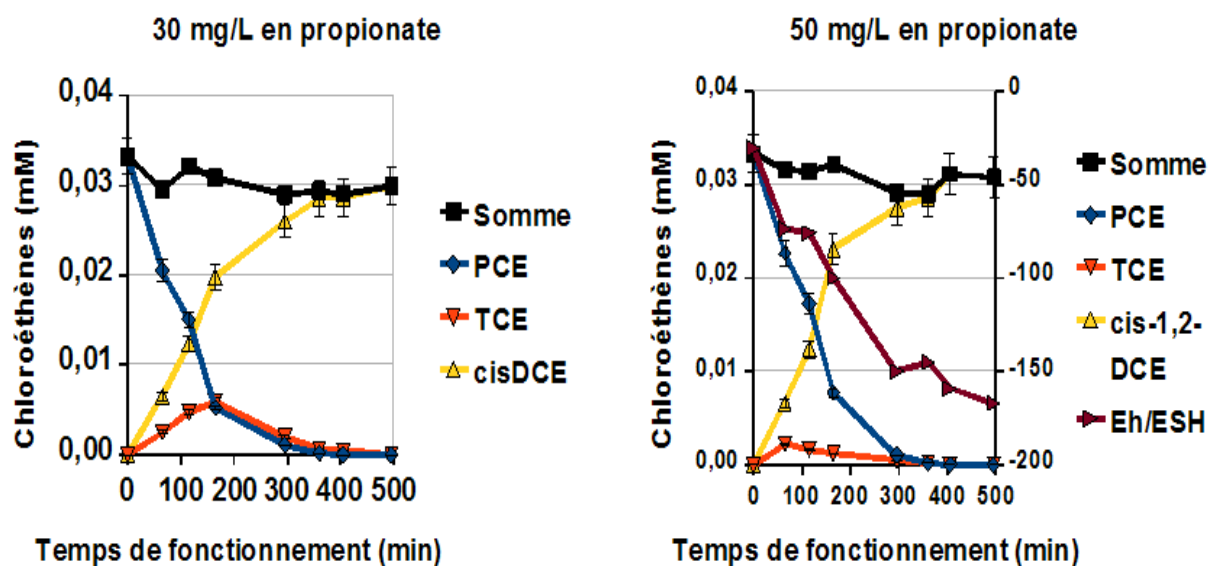


FIGURE 12.7 – Expérimentations en colonne avec 50 mg.L⁻¹ de sulfates et respectivement 30 et 50 mg.L⁻¹ en propionate

12.5 En résumé

Les expériences menées à l'échelle colonne ont révélé des résultats très proches. En effet, les conversions du PCE et de TCE en Cis-1,2-DCE sont relativement rapides mais la déchloration réductrice reste incomplète et s'accompagne de l'accumulation de cis-1,2-DCE.

Les différentes concentrations en sulfates utilisées ne semblent par ailleurs pas perturber la biodégradation des chloroéthènes. En effet, la sulfato-réduction semble être un processus plus lent que la déchloration réductrice, en présence de sulfates. De plus, il est possible que ces réactions de biodégradation puissent être plus favorables lorsque les sulfates sont présents à des teneurs significatives.

Chapitre 13

Description du site pollué

Sommaire

13.1 Description générale	182
13.2 Vision générale de l'évolution temporelle de la pollution sur le site	188
13.3 Mesures des gaz du sol	198
13.4 Mesures de l'air ambiant des ateliers	199
13.5 Les campagnes de terrain	199
13.6 Le transport des solvants chlorés sur le site	206
13.7 Les expériences <i>in situ</i>	210
13.8 En résumé	216

Dans ce chapitre, la description de notre site d'étude sera réalisée.

Nous présenterons un contexte général de ce site, avec des éléments sur la géologie, l'hydrogéologie et la pollution des sols et des eaux souterraines du site.

Une deuxième partie sera focalisée sur les interprétations des évolutions temporelles et spatiales des teneurs en polluants, afin de présenter un point de vue sur l'état de la contamination.

La troisième partie de ce chapitre comportera l'étude de l'estimation de la position du panache de composés organochlorés dissous, et précisément sur le comportement du panache.

13.1 Description générale

13.1.1 Situation géographique

Le site d'étude est localisé dans une zone industrielle dans le département de la Gironde et est toujours en activité. La superficie totale du site est de 103 ha. La localisation géographique du site ne sera pas communiquée dans ce travail. La figure 13.1 ci-dessous illustre les principaux piézomètres installés sur le site d'étude.



FIGURE 13.1 – Carte du site comprenant la localisation des piézomètres principaux

13.1.2 Contexte géologique régional

Le contexte géologique régional est essentiellement caractérisé par les alluvions fluviales. Ces formations peuvent être délimitées de la manière suivante :

- **les sédiments de l'Holocène** : ce sont des glaises et des argiles (dans les zones inondables), dont l'épaisseur varie d'une couche très mince au niveau de la zone analysée jusqu'à 15 m lorsque l'on est proche du fleuve.

- **les sédiments alluviaux du Pléistocène** : ce sont des sables, cailloux et quelquefois même des pierres ; leurs épaisseurs sont variables, augmentant de l'ouest vers l'est, cela pouvant dépasser 15 m sur l'ancien bras du fleuve.

- **une séquence Tertiaire** : la partie supérieure comprend une alternance de 184 à 200 m d'argiles, de marnes et de calcaires ; cette alternance est précédée de 30 à 50 m d'épaisseur de sables à grains moyens à gros, moitié argileux moitié calcaires ; en-dessous, des marnes et des argiles sont présents. Les sables tertiaires constituent les aquifères employés pour l'alimentation en eau potable.

13.1.3 Contexte hydrogéologique

13.1.3.1 Les différents aquifères localisés

Nous pouvons distinguer deux formations aquifères localisées en-dessous du site :

- **l'aquifère des alluvions** dont l'épaisseur varie entre 10 et 15 m,
- **les aquifères des sables du Tertiaire** : ce sont ces couches aquifères qui sont employées pour l'alimentation en eau potable.

13.1.3.2 Piézométrie

Actuellement, une centaine de piézomètres sont utilisables sur le site. Les piézomètres sont installés sur toute la parcelle du site ; uniquement pour l'aquifère des alluvions. Ces ouvrages sont localisés à l'aval hydraulique du site.

L'écoulement principal des eaux souterraines est orienté d'Ouest en Est, en direction d'un lac. Les données piézométriques que nous avons eu à notre disposition ont été mesurées depuis le mois d'octobre 2006 jusqu'à nos jours, le suivi étant trimestriel. Ces données piézométriques sont exprimées en m NGF (Nivellement Général de France). La figure 13.2 ci-après présente les variations de hauteurs piézométriques de 2006 à 2008.

L'évolution des niveaux piézométriques semble montrer un comportement similaire, et ce pour tous les piézomètres évoqués dans la figure précédente. La figure 13.3 ci-après représente une carte piézométrique de la nappe alluviale, dont les valeurs sont issues de la campagne de juillet 2008.

13.1.3.3 Perméabilité

Les seules données concernant la perméabilité sont relatives à un essai de pompage qui a été effectué dans le piézomètre Pz74 ; le coefficient de perméabilité K étant estimé à $2,88.10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$, la hauteur noyée de l'aquifère supérieur étant de 15 m.

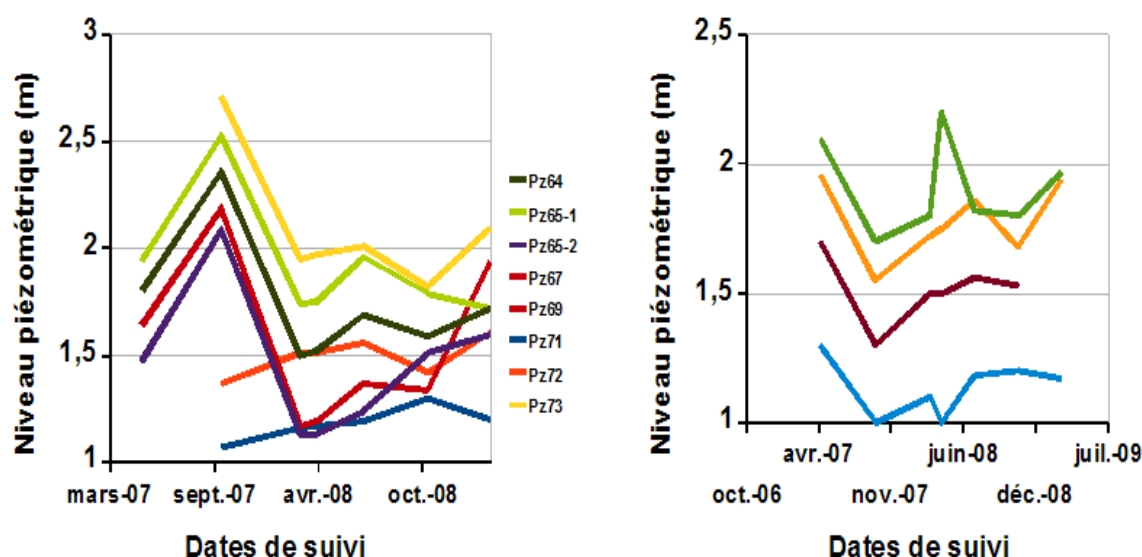


FIGURE 13.2 – Evolutions des niveaux piézométriques NGF sur plusieurs ouvrages

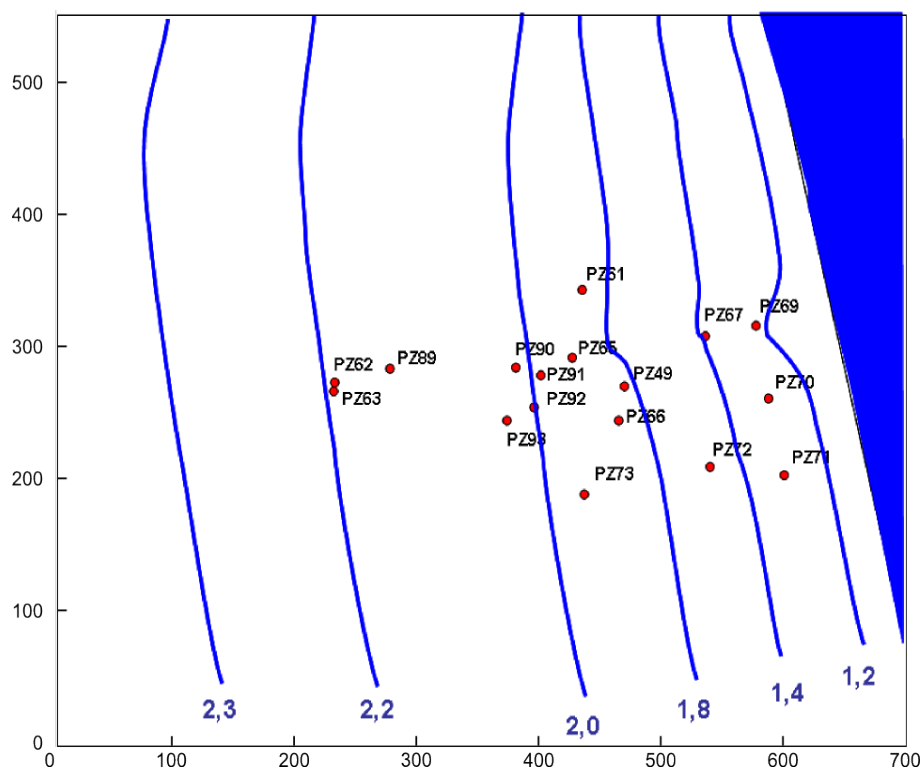


FIGURE 13.3 – Carte piézométrique de l'aquifère des alluvions construite avec les données du juillet 2008 (échelle métrique)

Ces informations ont permis de déterminer une porosité utile de 0,1 ; et pour un gradient hydraulique i de 0,0025, une vitesse effective de $7,2 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ ou 226 m.a^{-1} a été estimée.

13.1.4 Caractéristiques de la source de contamination en PCE et en huiles minérales

13.1.4.1 La contamination en solvants chlorés

Depuis juillet 2006, une contamination par des solvants chlorés a été mise en évidence sur le site dans le cadre d'analyses d'eaux souterraines. L'origine de la pollution est avec certitude un laveur au PCE qui a été exploité jusqu'en 2005 ; ce laveur étant localisé dans la zone avoisinant les piézomètres Pz62 et Pz63. La zone source a été localisée à une profondeur comprise entre 6 et 9 mètres.

Les diverses campagnes de mesures réalisées sur les points Pz62 et Pz63 confirment l'hypothèse précédente. Les détections de sous-produits de dégradation comme le TCE, le cis-1,2-DCE et le CV ont également été avérées près de la zone source ; des teneurs plus importantes ont été décelées à l'aval hydraulique de la source.

D'après les coordonnées géographiques des points de prélèvement ainsi que les valeurs de concentrations en chloroéthènes, il a pu être clairement établi que la pollution s'étend du bâtiment principal jusqu'au lac, situé à l'Est du site. La pollution est symbolisée sous forme de panaches de PCE, de TCE, de cis-1,2-DCE et de CV, orientés selon la direction de l'écoulement des eaux souterraines. Le panache aurait une longueur estimée de 380 m. La pollution en composés organochlorés aurait tendance à s'accumuler vers le substratum de l'aquifère contaminé ; vers 15 mètres sous le bâtiment principal, voire 17 mètres à l'Est entre ce bâtiment et le lac.

La figure 13.4 ci-après indique les différents compartiments susceptibles d'être impactés par la contamination en PCE.

La migration dans le lac est considérée comme négligeable, du fait de la présence de la barrière hydraulique qui empêche ce processus de se produire (cf paragraphe 13.1.4.6).

Il apparaît que le panache de pollution en solvants chlorés est stable suite à la comparaison des panaches de pollution pour le mois de mars 2007 et le mois d'août 2007.

L'existence d'une autre source de pollution au sud du bâtiment principal, en amont du point Pz73, est possible. En effet, au sud des panaches de solvants chlorés, des teneurs en CV non négligeables sont reportées au point Pz73.

13.1.4.2 La contamination des sols

Différentes investigations sur le sol proche de l'ancien laveur au PCE ont permis de déceler des teneurs relativement faibles dans la zone non-saturée. Les analyses de gaz du sol ont également confirmé que la contamination en solvants chlorés est essentiellement localisée dans la zone saturée.

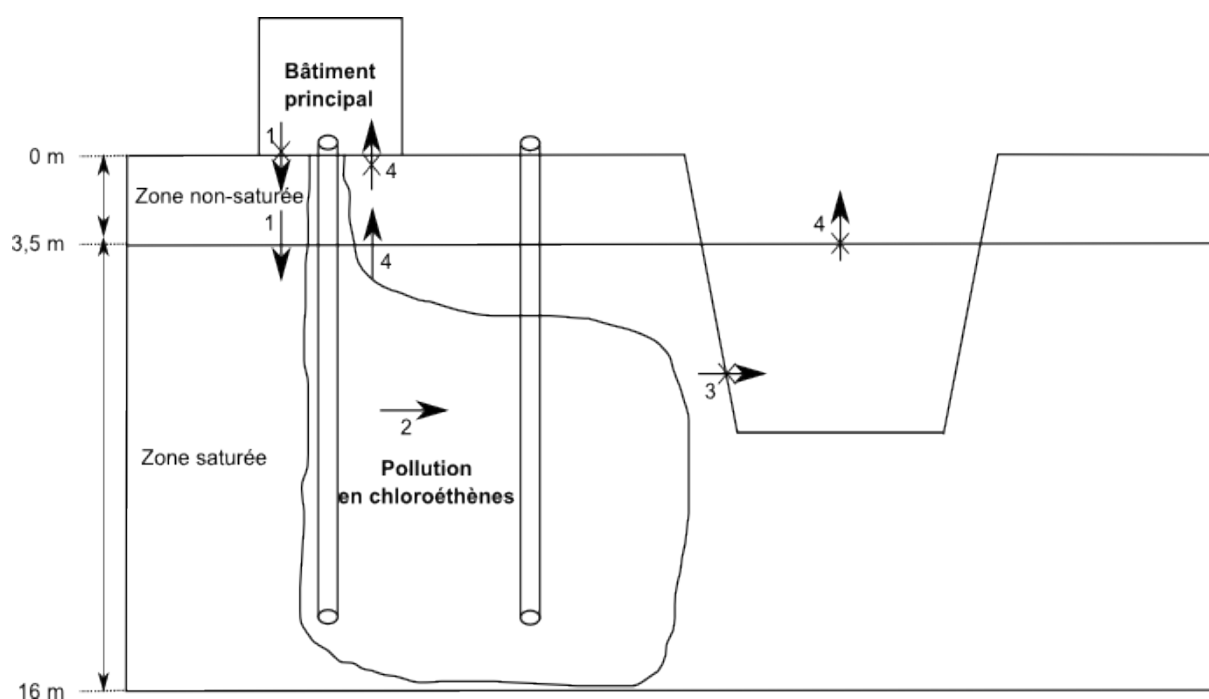


FIGURE 13.4 – Schéma conceptuel du devenir de la contamination en solvants chlorés avant les procédures de réhabilitation, 1 : Migration verticale, 2 : Migration horizontale, 3 : Migration dans le lac, 4 : Evaporation

Par ailleurs, les investigations récentes n'ont pas permis de déceler des lentilles de DNAPL's au mur de l'aquifère (12,5 m).

13.1.4.3 Données concernant le lac

Le lac, situé à l'Est du site, ne semble pas être impacté par la pollution en solvants chlorés. Dans la zone de déflexion directe des panaches de solvants chlorés, à une distance de 7,5 m et 15 m, et à une profondeur de 2 et 4 m en dessous du niveau du lac, des teneurs non suspectes, dans la plage et en dessous de la limite légale, ont été mises en évidence.

13.1.4.4 La contamination en huiles minérales

Au mois de mars 2007, plusieurs carottes ont été prélevées au niveau de la zone source (Pz62 et Pz63). Ces carottes ont par la suite été analysées afin de déterminer les teneurs en hydrocarbures. D'autres carottages ont été réalisés dans plusieurs zones du bâtiment où une couche d'huiles minérales a été mise en évidence.

Des odeurs suspectes, parfois fortement âcres, ont été décelées pour l'ensemble des carottes. Plusieurs échantillons sont huileux dans le 4^e mètre du sol (correspondant à la zone saturée). Cela confirme la présence d'une phase libre huileuse de LNAPL's. Cette phase huileuse a été également mise en évidence dans les eaux souterraines prélevées sur Pz62 et Pz63, à une profondeur inférieure à 1 m.

Sur un grand nombre de prélèvements de carottes, des teneurs en hydrocarbures parfois très élevées ont été détectées. Cela démontre un élargissement latéral du panache d'huiles minérales de plus en plus important à mesure que l'on s'enfonce dans le sol.

Une intrusion en surface d'huiles minérales dans le sous-sol est fortement probable car de fortes teneurs, entre 15000 et 25000 mg.kg⁻¹, ont été détectées dans les sols saturés. Au niveau de la zone source de pollution en PCE, les concentrations les plus élevées en huiles minérales ont été localisées à partir du 3^e mètre.

Le suivi des eaux souterraines a par ailleurs confirmé que la pollution par des hydrocarbures d'huiles minérales (HC) se limite au sous-sol du bâtiment principal du site. C'est uniquement au niveau de la zone source (Pz62 et Pz63) que les teneurs en HC sont les plus élevées. La figure 13.5 ci-dessous expose le schéma conceptuel du devenir des huiles minérales sur le site.

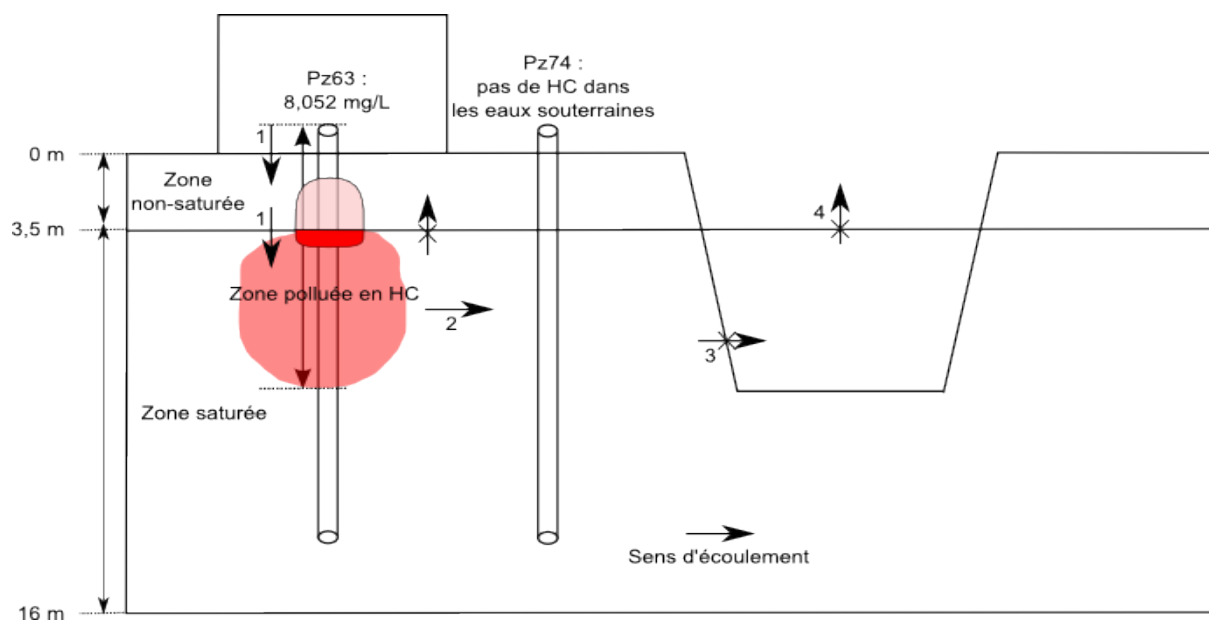


FIGURE 13.5 – Schéma conceptuel du devenir des HC sur le site (1 : migration verticale, 2 : migration horizontale, 3 : migration dans le lac, 4 : évaporation)

13.1.4.5 Masse de pollution s'accumulant en profondeur

Selon les estimations effectuées, la masse de COHV présente aujourd'hui dans les sous-sols du bâtiment principal serait d'environ 500 kg. Environ 90 % de la masse de pollution (450 kg) s'accumule en zone saturée ; 50 kg sont encore présents en zone non-saturée.

13.1.4.6 Les travaux de dépollution antérieurs et actuels

De faibles quantités de PCE ont été détectées au niveau du lac situé à l'Est du site ; un risque de contamination a été alors considéré.

Une barrière hydraulique a été mise en place au niveau de la limite Est du site. Cette technique consiste à extraire les eaux souterraines contaminées en solvants chlorés et à les traiter par filtration sur charbon actif. Cette barrière empêche le transfert des eaux souterraines polluées vers le lac.

Le plan de gestion datant de mai 2008 stipule que les procédés suivants seront utilisés :

- extraction et épuration des eaux souterraines aux points Pz62 et Pz63 (Pompage et Traitement), l'épuration sera effectuée par coalescence, stripping et filtration sur charbon actif,
- application de la stratégie d'Atténuation Naturelle Contrôlée pour le panache de composés organochlorés dissous,
- exploitation de la barrière hydraulique à la limite Est du site (mise en service : mai 2008).

La barrière hydraulique comprend 5 puits d'extraction, chacun équipé d'un système de pompage générant un débit de $10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ chacun. Les eaux traitées sont ensuite acheminées vers le réseau d'eaux pluviales. Ce présent chapitre sert également de base de travail, en particulier sur la faisabilité de techniques d'oxydation ou de réduction dans le sous-sol ainsi que sur l'acquisition de connaissances sur les conditions d'injection à des fins de biostimulation.

13.2 Vision générale de l'évolution temporelle de la pollution sur le site

Afin de pouvoir dresser un état général de l'évolution temporelle des teneurs en solvants chlorés, nous avons tracé une ligne droite passant par les points Pz63 et Pz69. Nous considérons le point Pz63 comme la zone source de contamination en PCE. A l'aide de cette ligne droite, nous avons calculé les positions longitudinales et latérales des piézomètres qui nous intéressaient. La figure 13.6 ci-après illustre l'évolution de la somme molaire des solvants chlorés en $\text{tg} \cdot \text{L}^{-1}$, suivant les coordonnées des piézomètres que nous avons déterminées.

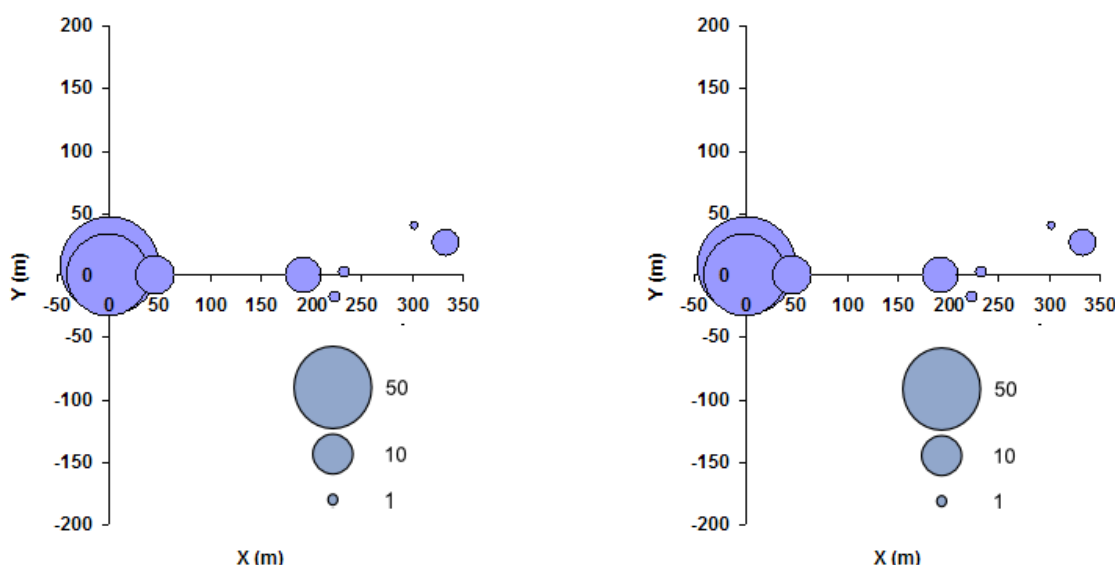


FIGURE 13.6 – Evolution de la teneur totale molaire en solvants chlorés en mars et en juillet 2008

Cette figure démontre que la pollution en solvants chlorés s'étend longitudinalement depuis la zone source jusqu'au lac. Notamment, nous pouvons remarquer les fortes teneurs totales en solvants chlorés à la source et l'atténuation de la masse de pollution lorsque l'on s'éloigne de la source.

Globalement, nous pouvons établir que schématiquement, le panache de composés organochlorés passe par Pz89, Pz90, Pz65, Pz67 et Pz69. Nous effectuerons par la suite le lien entre la figure 13.6 et les positions des lignes centrales.

13.2.1 Etat actuel de la contamination sur le site

Les résultats qui vont être décrits dans ce paragraphe sont issus de la campagne de prélèvements réalisée au mois de novembre 2008. Nous aurions pu utiliser des chroniques datant du mois de mars 2009 mais suite à des problèmes de prélèvement, aucune donnée n'est disponible sur les piézomètres Pz62 et Pz63.

13.2.1.1 Etat actuel de la zone source

Globalement, tous les chloroéthènes sont détectés au niveau de la source, excepté le trans-1,2-DCE. La figure 13.7 ci-après met en évidence la répartition des chloroéthènes en fonction des deux piézomètres proches de la source, Pz62 et Pz63.

La présence de PCE dans la zone source a été démontrée dans la zone de battement de la nappe, entre 4 et 5 m de profondeur. En revanche, les détections de TCE, de cis-1,2-DCE, de 1,1-DCE et de CV montrent que la déchloration réductrice est effective dans la zone source car le PCE est le seul polluant primaire.

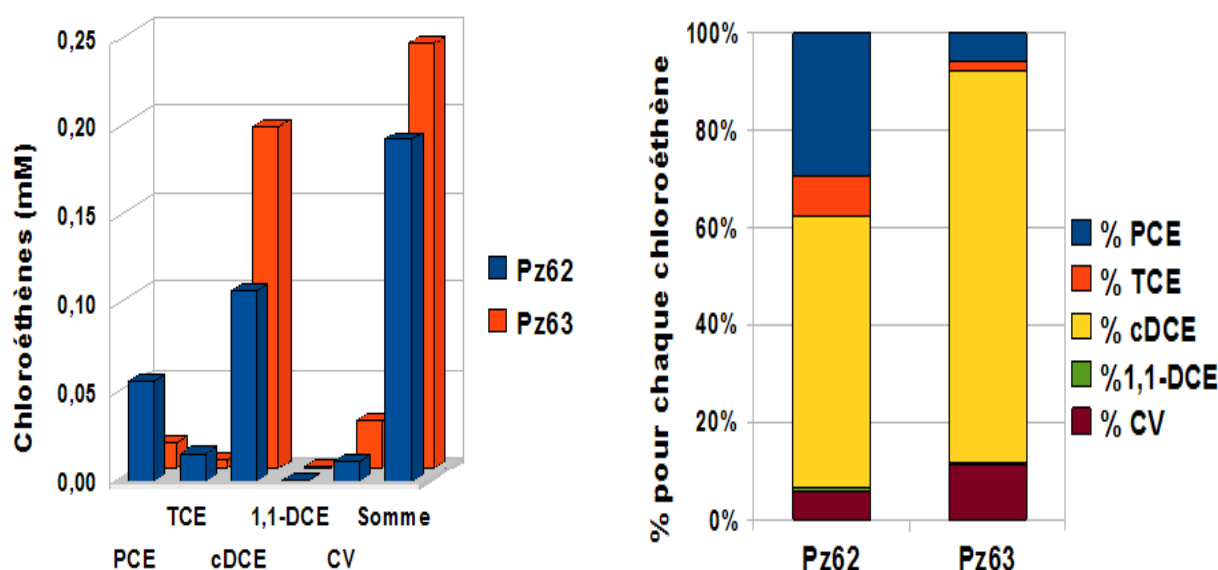


FIGURE 13.7 – Répartition des chloroéthènes au niveau des deux piézomètres proches de la source, Pz62 et Pz63

En terme de répartition molaire de chaque solvant chloré, le *cis*-1,2-DCE semble être le produit présent en plus fortes concentrations. Le chlorure de vinyle est également un produit retrouvé en quantités significatives (entre 12 et 27 μM).

Ce résultat confirme le fait que sur un grand nombre de sites, l'Atténuation Naturelle s'accompagne fréquemment de l'accumulation de sous-produits de dégradation comme le *cis*-1,2-DCE et le CV (Ellis *et al.* (2000)).

13.2.1.2 Etat actuel de la contamination sur une ligne centrale virtuelle

La ligne centrale virtuelle que nous avons établie est parallèle à la direction d'écoulement des eaux souterraines. Plusieurs points sont localisés sur cette droite, dont les points Pz62, Pz65-1, Pz67 et Pz69. La figure 13.8 ci-après représente l'évolution et la distribution spatiale des solvants chlorés sur cette ligne droite au mois de novembre 2008.

Globalement, nous pouvons mettre en évidence une atténuation importante de la masse de solvants chlorés entre la zone source présumée (Pz62) et les trois autres points. En effet, entre Pz62 et Pz65-1, la quantité de matière totale en solvants chlorés est environ 50 fois plus faible sur Pz65-1 que dans la zone source. Au droit du point Pz65-1, les quantités totales en solvants chlorés restent relativement constantes. Ces différences peuvent s'expliquer entre autres par la dispersion, qui, du fait d'une vitesse d'écoulement des eaux souterraines relativement importante sur le site, favorise l'étendue et l'élargissement du panache

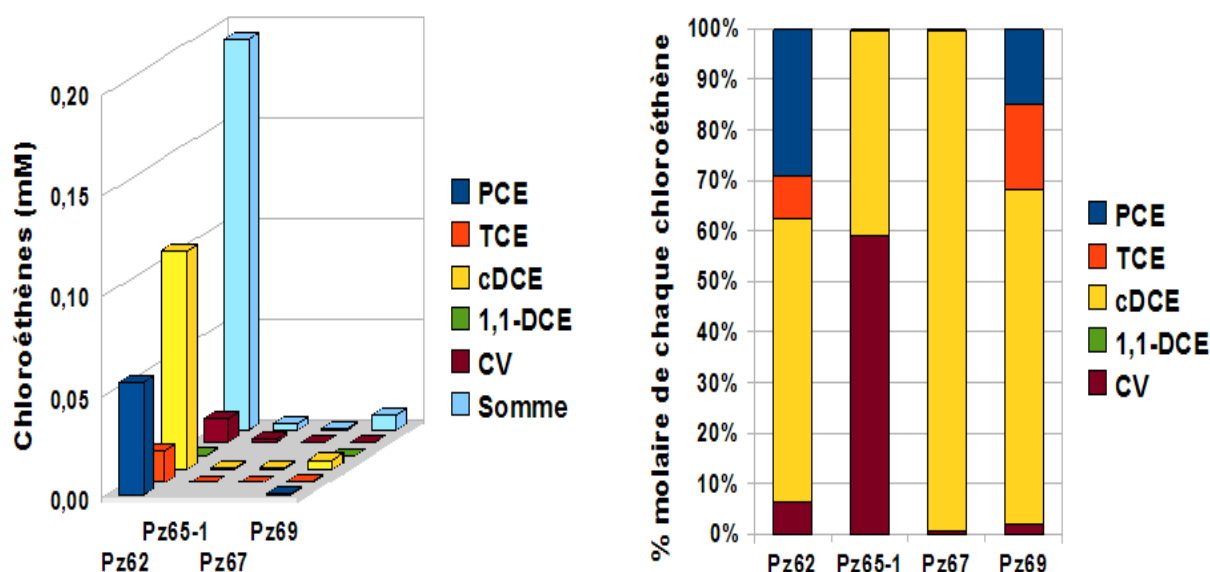


FIGURE 13.8 – Pourcentage et répartition spatiale des solvants chlorés sur une ligne droite virtuelle au mois de novembre 2008

de composés organochlorés dissous. La dispersion a pour conséquence la dilution de la masse de pollution, qui est bien observée sur la figure 13.8 (Breukelen (2007)).

13.2.2 Evolution globale de la zone source depuis sa découverte

La figure 13.9 ci-après présente les évolutions des concentrations dans la zone source, particulièrement en terme de composition en solvants chlorés.

L'évolution de la concentration totale molaire en solvants chlorés entre mars 2007 et novembre 2007 peut être divisée en deux parties. La première phase est caractérisée par une augmentation très importante ; de mars à août 2007, la concentration totale en chloroéthènes est devenue environ 38 fois plus élevée. Dans la deuxième phase, une réduction très importante de la teneur totale en solvants chlorés a été mise en évidence en mars 2008. La concentration en solvants chlorés a été alors réduite d'un facteur 11. En fin d'année 2008, la teneur totale a par ailleurs doublé.

Ces résultats sont difficiles à interpréter. En effet, le prélèvement des eaux souterraines sur Pz62 est compliqué car des volumes non négligeables de LNAPL, sous forme d'huiles minérales, doivent être pompés avant de pouvoir effectuer le prélèvement. La mesure de la hauteur piézométrique est alors difficile à réaliser ; des corrélations entre ces variations de concentrations et les données piézométriques se révèlent impossibles.

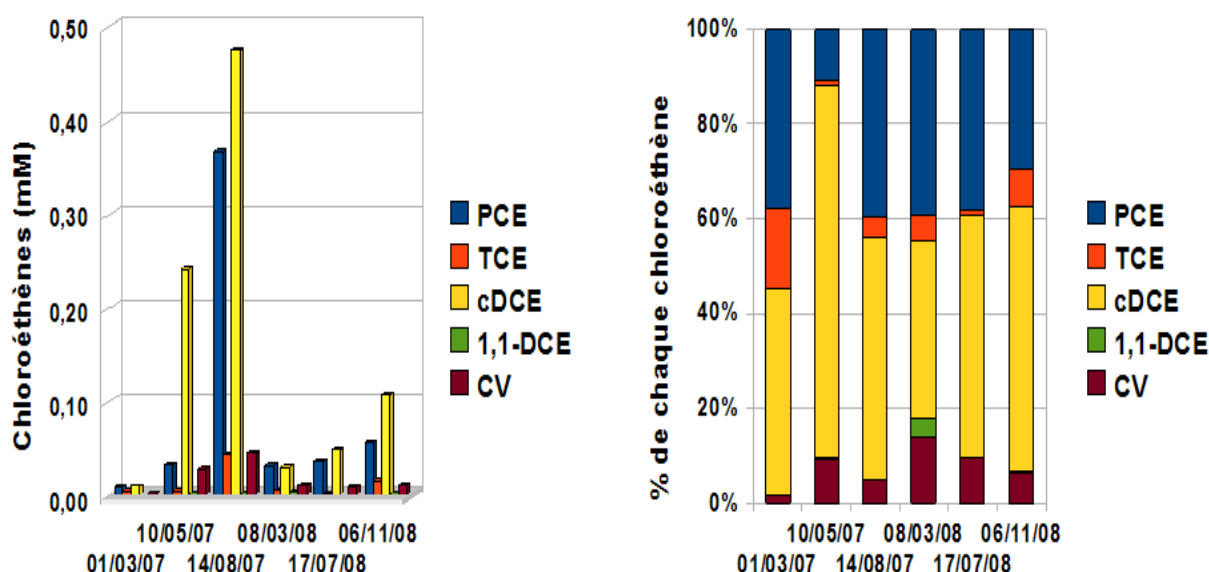


FIGURE 13.9 – Répartitions temporelles et pourcentages molaires des solvants chlorés dans la zone source depuis sa découverte

La composition en solvants chlorés est essentiellement caractérisée par l'accumulation de PCE, de TCE, de cis-1,2-DCE et de CV. A l'exception des mesures du mois de mai 2007, le cis-1,2-DCE semble être le produit majoritaire (entre 38 et 55 %) ; le deuxième étant le PCE, dont le pourcentage varie globalement entre 29 et 40 %. Les teneurs en TCE et en CV sont quant à elles relativement variables, respectivement entre 1 et 17 % et entre 1 et 14 %. Les teneurs en 1,1-DCE restent très faibles, excepté en mars 2008 où le pourcentage molaire a atteint 3 %.

Ces mesures confirment que la biodégradation des solvants chlorés est effective sur ce point. La présence de faibles quantités de TCE par rapport aux autres composés laisse suggérer que celui-ci est dégradé relativement rapidement et s'accumule peu sur le site. Les concentrations significatives en PCE ne sont pas surprenantes car le point Pz62 est proche de la zone source. Les fortes teneurs en cis-1,2-DCE qui ont été détectées sur Pz62 démontrent qu'une activité importante de dégradation du PCE jusqu'au cis-1,2-DCE est probable. Les suivis des teneurs en chloroéthènes entre mars 2007 et la fin de l'année 2008 ne révèlent pas de variations significatives au niveau du pourcentage molaire en chaque composé organochloré.

13.2.3 Evolution globale de la pollution en chloroéthènes sur une ligne virtuelle

Afin de mettre en évidence et d'expliquer les différentes variations de concentrations en solvants chlorés, nous avons choisi d'utiliser des valeurs qui ont été mesurées sur des points constituant une ligne virtuelle

parallèle à la direction de l'écoulement des eaux souterraines. Cette ligne virtuelle traverse par ailleurs Pz62 et les points Pz90, Pz65-1, Pz67 et Pz69.

13.2.3.1 Evolution de la teneur en chloroéthènes sur Pz90

La figure 13.10 ci-dessous décrit les différentes chroniques disponibles pour le point Pz90.

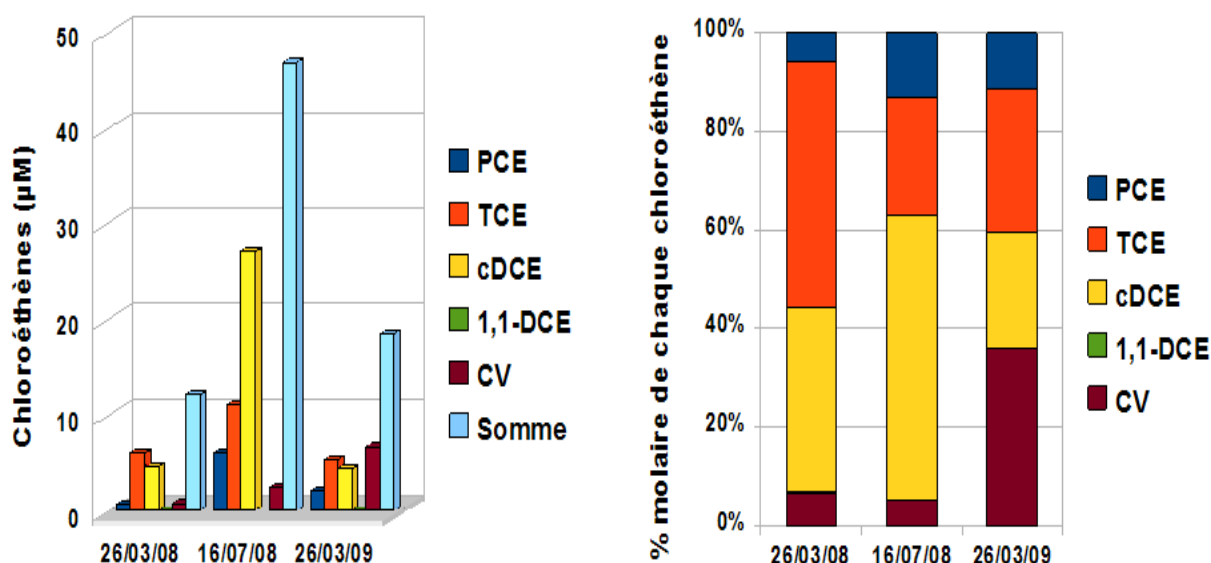


FIGURE 13.10 – Répartitions temporelles et pourcentages molaires des solvants chlorés sur le point Pz90

Ce point nous a semblé intéressant car celui-ci est proche de la source, où la quantité de données est la plus importante. Les interprétations qui vont être données dans ce paragraphe sont tout de même à prendre avec précaution car le nombre de points de mesures reste limité.

La concentration totale en chloroéthènes est variable, c'est surtout en juillet 2008 que les différences sont significatives et que la concentration en chloroéthènes est environ 4 fois plus élevée qu'en mars 2008. Globalement, les deux autres mesures effectuées en mars 2008 et 2009 sont différentes d'un facteur 1,5. L'augmentation de la teneur totale en solvants chlorés est également observée au mois d'août 2007 sur le point Pz62. Cela confirme qu'en période estivale, la concentration totale en chloroéthènes semble augmenter ; les évolutions de ces concentrations sur d'autres points seraient intéressantes afin de déterminer pourquoi la masse de pollution est plus élevée en été.

L'évolution temporelle du pourcentage molaire de chaque chloroéthène révèle des résultats intéressants. En se basant sur la quantité totale de chloroéthènes, il semble que le ratio entre la concentration en cis-1,2-DCE et celle en CV s'inverse. En effet, durant l'année 2008, ce ratio est de 5,7 en mars et de 11 en août. Cette tendance s'inverse en mars 2009 où le ratio est proche de 0,6. Il serait alors possible que la

biodégradation du cis-1,2-DCE en chlorure de vinyle soit alors actuellement effective au niveau de Pz90. Cependant, la quantité limitée de données que nous avons à notre disposition ne nous permet pas encore de confirmer cette hypothèse.

13.2.3.2 Evolution de la concentration en chloroéthènes sur Pz65-1

Deux piézomètres, très proches l'un de l'autre, Pz65-1 et Pz65-2 ont été installés sur le site. Le premier est crépiné entre 4 et 9 mètres alors que le second est crépiné entre 9 et 15 mètres.

La figure 13.11 ci-dessous expose les différentes données disponibles sur le point Pz65-1.

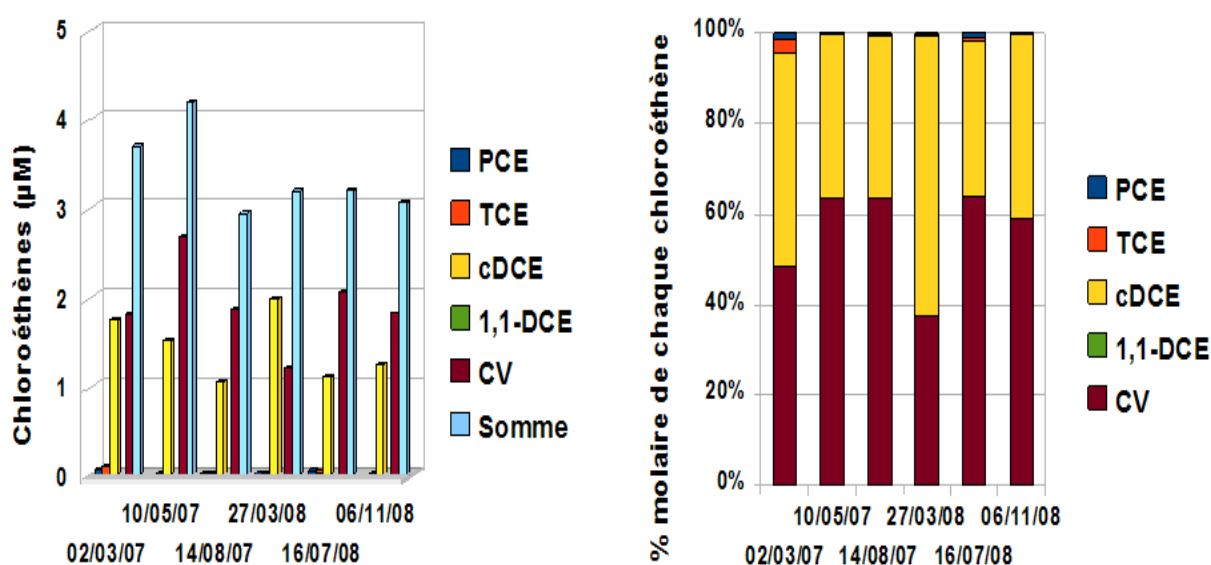


FIGURE 13.11 – Répartitions temporelles et pourcentages molaires des solvants chlorés sur le point Pz65-1

Globalement, l'évolution de la concentration totale en chloroéthènes est relativement constante entre mars 2007 et novembre 2008, et ce, quelque soit la saison. Le pourcentage molaire de chaque chloroéthène démontre une certaine stabilité au niveau du ratio entre les différents chloroéthènes. Sur tous les points, le cis-1,2-DCE et le CV sont les deux composés majoritaires. Leurs pourcentages molaires sont également relativement constants, excepté en mars 2007 et 2008. Sur les autres points, les pourcentages molaires respectifs en cis-1,2-DCE et en CV varient respectivement de 34 à 40 % et de 59 à 63 %. Les pourcentages molaires en PCE et en TCE sont faibles durant toute la période de suivi et ne dépassent jamais 3 %.

Ces résultats peuvent laisser suggérer une activité déchloratrice significative dans une zone proche du point Pz65. La prédominance du CV est probablement due à la présence d'une population bactérienne

apte à réduire le cis-1,2-DCE en CV. Les très faibles teneurs en PCE et en TCE peuvent également être dues à la dégradation de ces mêmes composés en cis-1,2-DCE. Afin de confirmer si des populations bactériennes aptes à dégrader les chloroéthènes sur Pz65 sont présentes, des études en microcosmes sur ce point ont été effectuées ; les résultats de ces expériences sont reportées dans le chapitre 11.

13.2.3.3 Evolution de la concentration en chloroéthènes sur Pz65-2

La figure 13.12 ci-dessous décrit les différents résultats des campagnes de suivis du piézomètre Pz65-2.

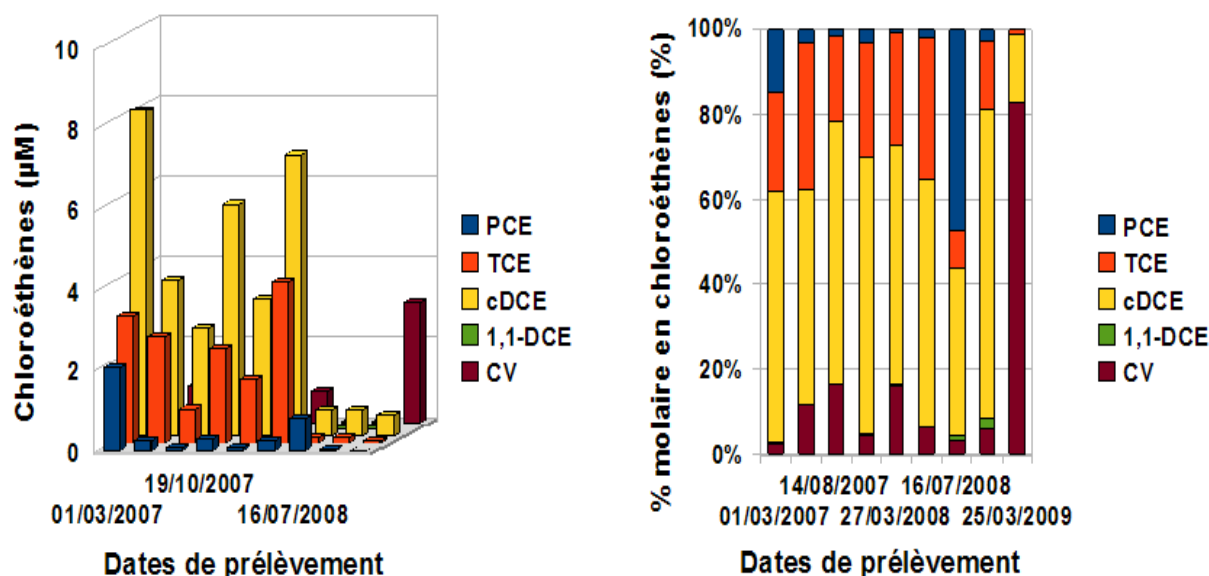


FIGURE 13.12 – Evolution des teneurs en chloroéthènes sur Pz65-2

Le piézomètre Pz65-2 présente la caractéristique d'être crépiné entre 9 et 15 m. Globalement, entre mars 2007 et mars 2008, la répartition molaire des chloroéthènes est relativement constante, le produit majoritaire étant le cis-1,2-DCE entre 50 et 65 % et le TCE de 20 à 34 %. De légères fluctuations en CV, entre 3 et 16 % ont également été recensées. Excepté lors de la première campagne, où le pourcentage molaire de PCE atteint 15 %, ce dernier se stabilise entre 1 et 3 % jusqu'en mars 2008.

Cependant, le comportement varie notamment à partir de juillet 2008 où un pourcentage important de PCE (47 %) a été mis en évidence. La campagne suivante, en novembre 2008, suit la même évolution que celle observée entre mars 2007 et mars 2008.

Le dernier suivi, en mars 2009, montre une modification complète de la répartition molaire. Cette campagne est caractérisée par une teneur élevée en CV (environ 3 µM), et notamment par un pourcentage molaire qui atteint 83 % de la somme totale en solvants chlorés. Ces derniers résultats évoquent la possibilité d'une activité déchloratrice significative durant le premier trimestre 2009. Cependant, aucune

donnée supplémentaire sur le reste de l'année ne peut confirmer ou infirmer l'hypothèse précédente. En mettant en relation les campagnes de suivi des piézomètres Pz65-1 et Pz65-2, nous pouvons remarquer des distributions hétérogènes en terme de répartition molaire des solvants chlorés. Les données sur Pz65-1 présentent une accumulation élevée de CV alors que les analyses d'eaux souterraines provenant de Pz65-2 ont indiqué, sur la plupart du suivi, l'accumulation de tous les sous-produits, y compris du PCE. Cela prouverait que la biodégradation des chloroéthènes ait lieu plutôt dans la partie supérieure de la zone saturée alors qu'en profondeur des accumulations de PCE, de TCE et de cis-1,2-DCE soient possibles. Par ailleurs, il est à noter que les ouvrages Pz65-1 et Pz65-2 sont colmatés en raison de fortes teneurs en fer ; il est alors difficile de prélever un échantillon représentatif à la profondeur désirée.

13.2.3.4 Evolution de la concentration en chloroéthènes sur Pz67

La figure 13.13 ci-dessous expose les différentes campagnes de prélèvements destinées aux mesures des concentrations totales en chloroéthènes ainsi que leurs répartitions temporelles.

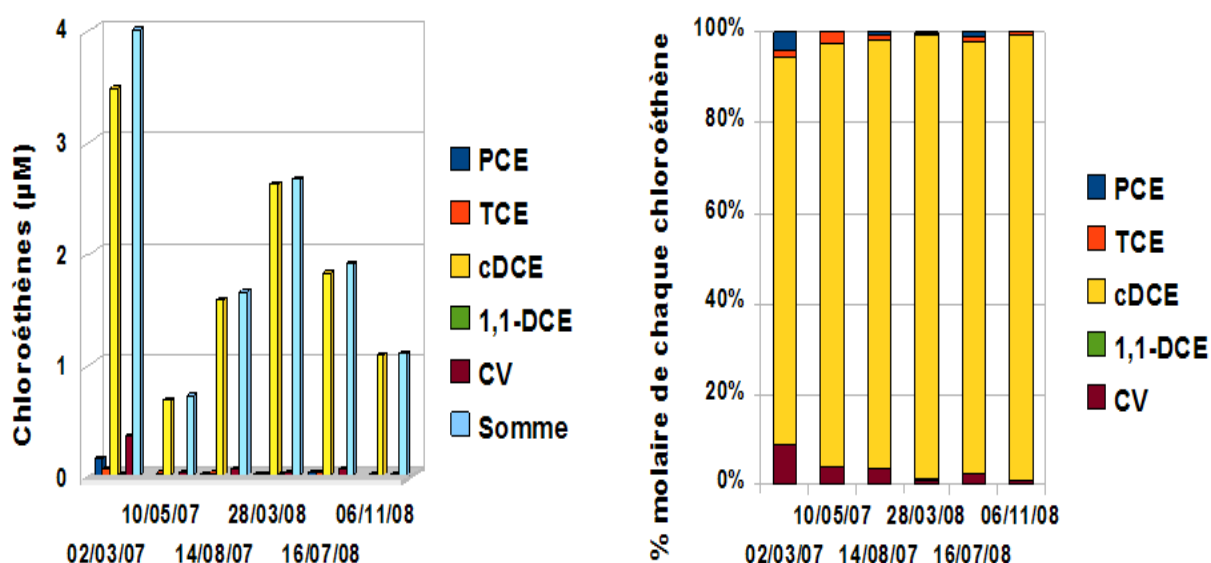


FIGURE 13.13 – Répartitions temporelles et pourcentages molaires des solvants chlorés sur le point Pz90

Les concentrations totales en chloroéthènes sont relativement différentes entre mars 2007 et novembre 2008. En effet, la teneur totale la plus importante ($4 \mu\text{M}$) a été mesurée en mars 2007 alors que les autres valeurs oscillent entre $0,7$ et $2,7 \mu\text{M}$. Le cis-1,2-DCE semble être le composé organochloré majoritaire, dont le pourcentage molaire varie entre 78 et 98% . Le CV est le deuxième produit majoritaire. Le PCE et le TCE sont présents en très faibles quantités dans cette zone. Il semblerait même que le cis-1,2-DCE devienne à 1 ou 2% près le seul solvant chloré présent dans la zone englobant Pz67.

Le comportement observé sur ce point est différent des mécanismes qui peuvent avoir lieu sur Pz65. Le fait que le cis-1,2-DCE devienne le composé majoritaire, voire le seul composé, suggère une hypothèse. L'environnement géochimique du point Pz67 est différent de celui de la zone englobant le point Pz65. En effet, le point Pz65 est situé à environ 1 mètre du côté nord-est du bâtiment principal du site ; cette zone est donc plutôt bien protégée des apports éventuels en oxygène ou en accepteurs d'électrons. En revanche, le point Pz67 est situé à plus de 100 mètres à l'est du point Pz65-1 ; sur cette zone, le sol est directement en contact avec l'atmosphère, ce qui peut avoir des répercussions sur la nature de l'environnement géochimique.

13.2.3.5 Evolution des concentrations en chloroéthènes sur Pz69

La figure 13.14 ci-dessous expose les différentes données disponibles sur les concentrations et la répartition temporelle des chloroéthènes sur le point Pz69.

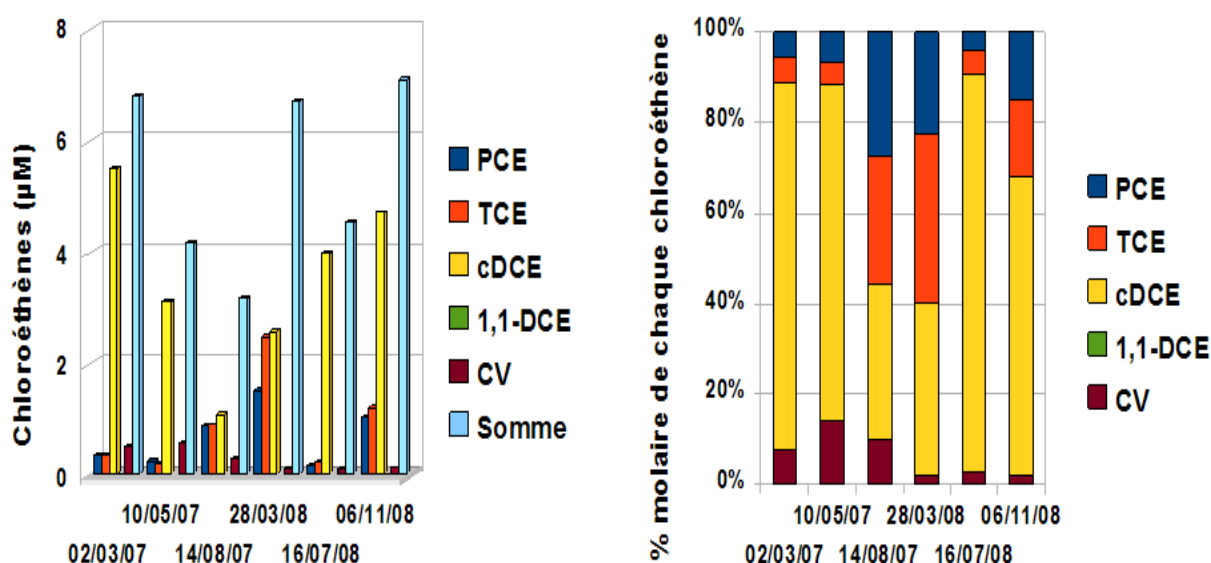


FIGURE 13.14 – Répartitions temporelles et pourcentages molaires des solvants chlorés sur le point Pz90

Globalement, les teneurs totales en chloroéthènes varient entre 3 et 7 μM , avec des concentrations plus élevées en mars 2007 et 2008 ainsi qu'en novembre 2008. En terme de répartition molaire temporelle des chloroéthènes, nous pouvons distinguer trois phases :

- une première phase où le cis-1,2-DCE est fortement majoritaire (entre 75 et 81 %), accompagnée d'une accumulation de 5 à 6 % de PCE et de TCE et de 10 à 14 % de CV,
- les tendances s'inversent dans la phase 2 où le cis-1,2-DCE reste encore légèrement majoritaire (34 à 38 %) alors que les pourcentages molaires de PCE et de TCE sont compris entre 22 et 37 % ; le CV étant

bien moins représenté (1 à 2 %),

- la phase 3 est similaire à la phase 2 avec le cis-1,2-DCE qui redevient majoritaire (66 à 88 %) alors que le PCE et le TCE ont des pourcentages molaires compris entre 4 et 17 % ; le CV étant présent en faibles concentrations (1,7 à 2,5 %).

13.2.3.6 En résumé

Les différents résultats qui ont été présentés dans le paragraphe 13.2.1.2 mettent en évidence que la zone source évolue et que les différents points que nous avons étudiés, à l'aval hydraulique, sont modifiés également. Ces variations sont fonction du temps, de la vitesse d'écoulement des eaux souterraines ainsi que la distance des points par rapport à la zone source. Cela implique que le panache doit varier latéralement.

De plus, nous avons pu mettre en relation, à travers les différents points étudiés, les sommes totales molaires des solvants chlorés avec le pourcentage de dégradation. Il semblerait que de Pz89 jusqu'à Pz67, nous observons à la fois des diminutions de concentrations totales en solvants chlorés et des élévations des teneurs en sous-produits de dégradation moins chlorés, comme le CV.

Cela n'est, en revanche, pas le cas pour Pz69 où les teneurs totales en solvants chlorés sont plus élevées, notamment par rapport à Pz67. Cette hypothèse démontre que les piézomètres Pz67 et Pz69 sont probablement en dehors du centre du panache

13.3 Mesures des gaz du sol

Plusieurs analyses de gaz du sol ont été réalisées au niveau de la zone source en mars et en août 2007. Ces mesures ont été nécessaires afin d'évaluer le risque potentiel pour les usagers du site en lien avec la pollution de l'air ambiant et ainsi de conclure si un traitement de la zone non-saturée doit être mis en oeuvre.

Au mois de mars 2007, les mesures ont été réalisées à l'aval hydraulique du point Pz63 ; les trois prélèvements sont notés respectivement Pz63A, Pz63B et Pz63C. Les mesures effectuées en août 2007 correspondent aux sondages S84, S85, S86, S87 et S92 ; ces points sont proches du piézomètre Pz63. Les résultats obtenus sont exposés dans le tableau 13.1 ci-après.

	Campagnes de mars 2007			Campagne d'août 2007				
	Pz63A	Pz63B	Pz63C	S84	S85	S86	S87	S92
PCE	8,13	21,20	16,95	1,00	0,20	1,20	0,50	1,70
TCE	8,13	6,14	4,20	0,40	0,30	0,80	<	0,4
cis-1,2-DCE	5,10	7,13	3,68	2,40	2,00	11,20	0,10	24,30
CV	1,06	1,14	0,89	*	*	*	*	*

TABLE 13.1 – Valeurs des concentrations des gaz du sol pour les campagnes de mars 2007 et août 2007

Les concentrations les plus élevées sont respectivement de 24,3 et 21,2 mg.m⁻³ pour le cis-1,2-DCE en août 2007 et pour le PCE en mars 2007. En raison de leurs propriétés volatiles, il n'était pas exclu que les solvants chlorés soient retrouvés au sein du bâtiment principal sous forme de vapeur.

13.4 Mesures de l'air ambiant des ateliers

Des mesures de composition de l'air ambiant en solvants chlorés ont également été réalisées, et ce sur les point suivants :

- au-dessus des piézomètres Pz62 et Pz63,
- à l'aplomb du panache de composés organochlorés.

Les résultats obtenus confirment que les concentrations qui ont été mesurées pour chaque composé et pour chaque point sont inférieures aux limites de quantification. Le risque inhalation a été alors écarté. Il semble que le risque de contamination par les gaz du sol soit nul du fait de la présence de la dalle de béton isolant le bâtiment du sol insaturé.

13.5 Les campagnes de terrain

Deux campagnes de terrain ont été effectuées au cours de ce travail. Cela a eu pour objectif de fournir des informations complémentaires sur la nature de l'environnement géochimique du site. Nous avons réalisé, sur plusieurs points, des profils de pH, de potentiel redox, de conductivité et de température. Des prélèvements ont également été réalisés afin de connaître la répartition des accepteurs d'électrons dans le panache des composés organochlorés dissous.

Nous avons choisi d'exposer les différents résultats obtenus à partir de points localisés sur une ligne centrale virtuelle passant par le piézomètre Pz62 proche de la zone source de pollution en solvants chlorés.

13.5.1 Les profils de pH

La figure 13.15 ci-dessous représente les différents profils de pH en fonction de la profondeur par rapport au sol pour plusieurs points du site.

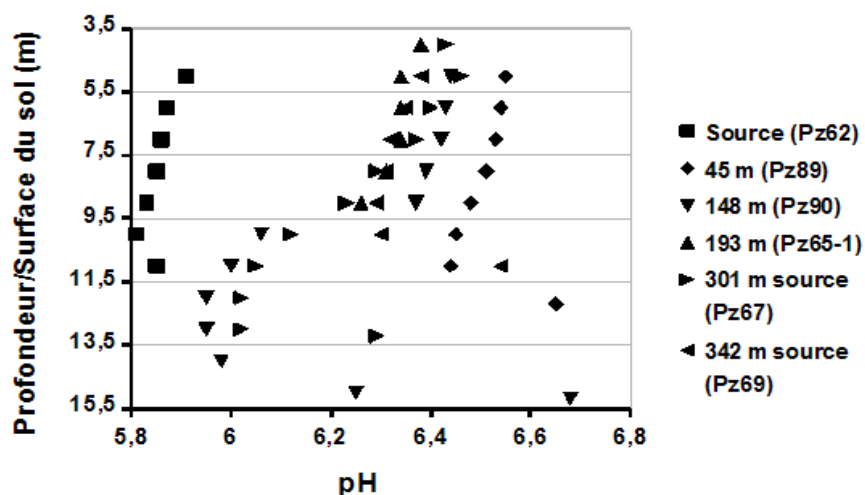


FIGURE 13.15 – Les profils de pH réalisés sur plusieurs points de la ligne centrale virtuelle

Globalement, les valeurs de pH oscillent entre 5,8 et 6,7. Un environnement acide plus prononcé que sur les autres points est présent dans la zone source au niveau du point Pz62. Aucune tendance globale ne peut être clairement définie sur le site. Connaissant les profondeurs approximatives par rapport au sol où le panache de pollution serait localisé, aucune réelle corrélation ne peut être établie avec l'occurrence de la déchloration réductrice.

Certaines études à propos de l'effet du pH sur la déchloration réductrice des chloroéthènes ont montré qu'un pH acide serait défavorable à la transformation de solvants chlorés moins substitués tels que le cis-1,2-DCE ou le CV (Christ *et al.* (2005)). C'est notamment sur Pz62, Pz89, Pz90 et Pz65 que les teneurs en cis-1,2-DCE et en CV sont les plus significatives ; effectuer le lien entre la présence de cis-1,2-DCE et de CV avec le pH est difficile à mettre en évidence.

13.5.2 Les profils de potentiel redox

L'évolution du potentiel redox en fonction de la profondeur est exposée sur la figure 13.16 ci-dessous.

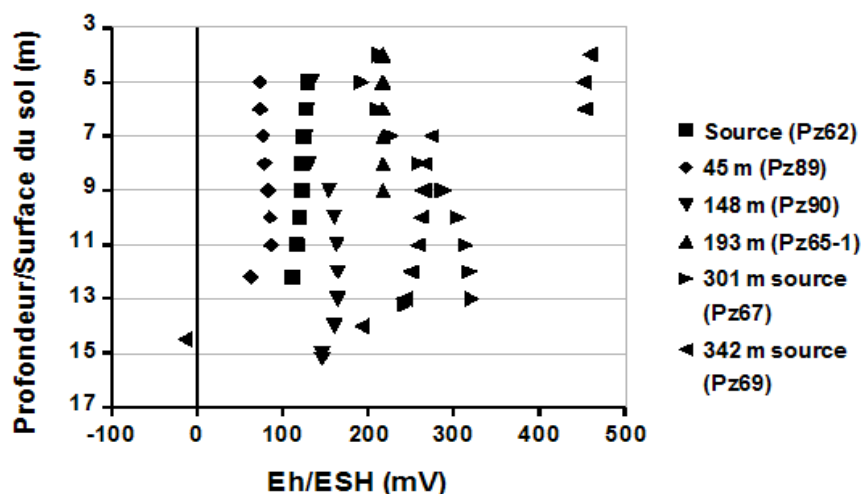


FIGURE 13.16 – Les différents profils redox en fonction de la profondeur le long de la ligne centrale virtuelle

Les valeurs de potentiel redox sont comprises entre 80 et 320 mV. Les trois points où ce potentiel est le plus faible sont les points Pz62, Pz89 et Pz90, qui sont les puits les plus proches de la zone source. Ce fait ne peut cependant pas être lié avec la présence d'une activité déchloratrice importante. En effet, la déchloration réductrice directe anaérobie nécessite un environnement géochimique très réducteur ; tout au plus, le potentiel redox moyen que nous avons mesuré est situé dans une zone de transition entre la réduction du Mn(IV) en Mn(II) et la réduction du Fe(III) en Fe(II) (US-EPA (2000)).

Les résultats des profils de potentiel redox sur les points où une phase flottante de LNAPL est présente, c'est-à-dire les points Pz62, Pz89 et Pz90, sont à prendre avec précaution. Il est probable que le Troll 9000 utilisé pour ces mesures ne soit pas forcément adapté à la mesure du potentiel redox dans des milieux diphasiques comme un mélange eau-huile.

13.5.3 Les profils de conductivité

La figure 13.17 ci-après expose les différents profils de conductivité qui ont été effectués sur le site.

Les profils de conductivités oscillent entre 300 et 600 $\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$, excepté pour le point Pz62 où la conductivité est comprise entre 1700 et 1900 $\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$. Sur chaque point, la conductivité est relativement stable sur toute la colonne d'eau.

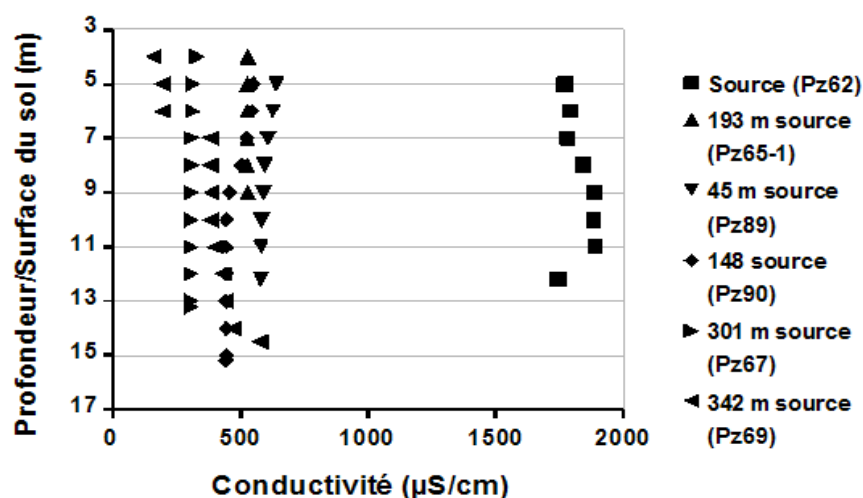


FIGURE 13.17 – Profils de conductivité mesurés sur plusieurs points du site

La zone source, d'après les interprétations des évolutions des concentrations en chloroéthènes, est considérée comme un environnement où la déchloration réductrice est susceptible d'avoir lieu. Les ions chlorures ont la particularité d'être générés lors de chaque étape de la déchloration réductrice. De fortes conductivités observées sur Pz62 laissent fortement supposer une activité déchloratrice importante et ainsi la libération de quantités significatives d'ions chlorures. Les analyses des anions majeurs sur plusieurs échantillons du site permettront de confirmer ou non cette hypothèse.

13.5.4 Les profils de température

La figure 13.18 ci-après décrit les différentes mesures de température en fonction de la profondeur par rapport au sol le long de la ligne centrale virtuelle définie précédemment.

Les profils de température peuvent être classés en trois catégories :

- la première comprenant Pz62 et Pz65-1, où les températures sont très proches de 20 °C,
- la deuxième comprenant Pz89 et Pz90, avec des températures beaucoup plus fortes entre 22 et 26 °C,
- la troisième catégorie, avec Pz67 et Pz69, où les températures sont comprises entre 16 et 18 °C.

La température reste constante avec la profondeur, sur chaque point étudié. Une hypothèse peut éventuellement expliquer les différences de température entre les trois catégories précédentes. Une infiltration d'eau à une température importante pourrait éventuellement être à l'origine des fortes températures observées dans les eaux souterraines sous le bâtiment principal.

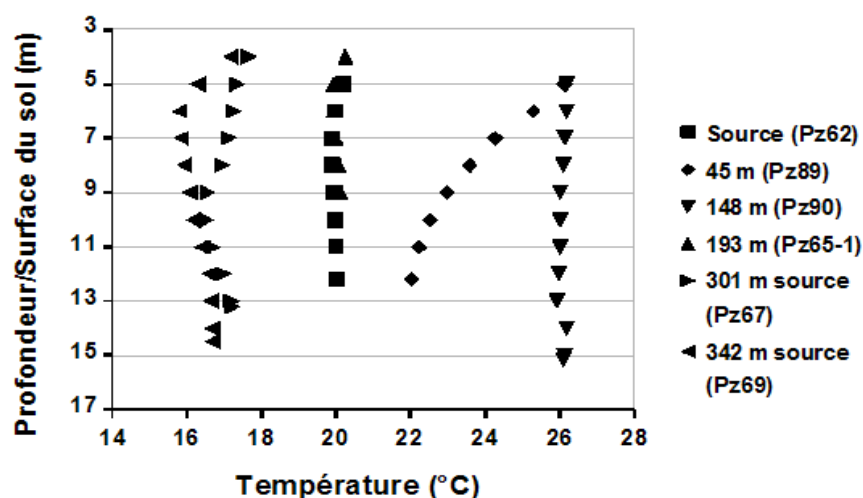


FIGURE 13.18 – Profils de température mesurés sur le site

13.5.5 Analyse des ions majeurs

Plusieurs prélèvements d'eaux souterraines ont été effectués sur une quinzaine de points du site. Seules les données concernant les points situés sur la ligne centrale virtuelle, qui a été définie précédemment, seront exposées. Nous avons choisi en priorité d'étudier les ions chlorures, nitrates et sulfates. En effet, les ions nitrates et sulfates sont des accepteurs d'électrons qui peuvent être impliqués dans la déchloration réductrice anaérobie directe (Bennett *et al.* (2007), Hoelen et Reinhard (2004)) alors que les ions chlorures sont des sous-produits de la déchloration réductrice.

13.5.5.1 La répartition spatiale des ions nitrates

Les résultats que nous avons obtenus à propos des ions nitrates (mg.L^{-1}) révèlent peu d'informations exploitables (figure 13.19 ci-après).

L'hétérogénéité des mesures semble difficile à interpréter. Globalement, l'aquifère étudié ne doit pas être sujet à une contamination par des nitrates.

13.5.5.2 La répartition spatiale des sulfates

La figure 13.20 ci-après illustre la répartition spatiale des ions sulfates (mg.L^{-1}) sur le site étudié.

Les teneurs en sulfates qui ont été mesurées dans les eaux souterraines prélevées sur certains points du site sont comprises entre 0,1 et 56,8 mg.L^{-1} . Nous avons remarqué en particulier que la concentration en sulfates est très faible, voire même proche de la limite de détection, sur le point Pz62, très proche de la

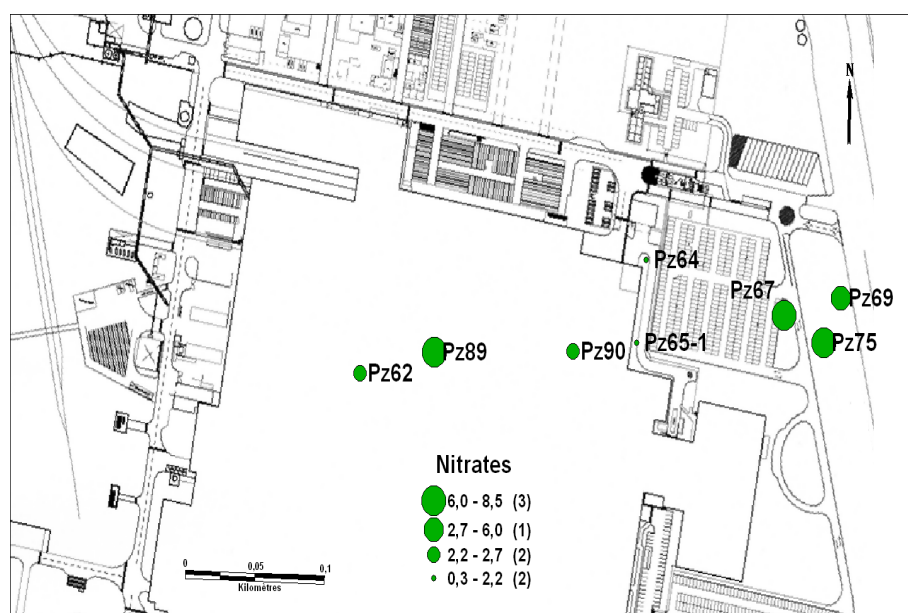


FIGURE 13.19 – Répartition spatiale des ions nitrates au mois de juillet 2008

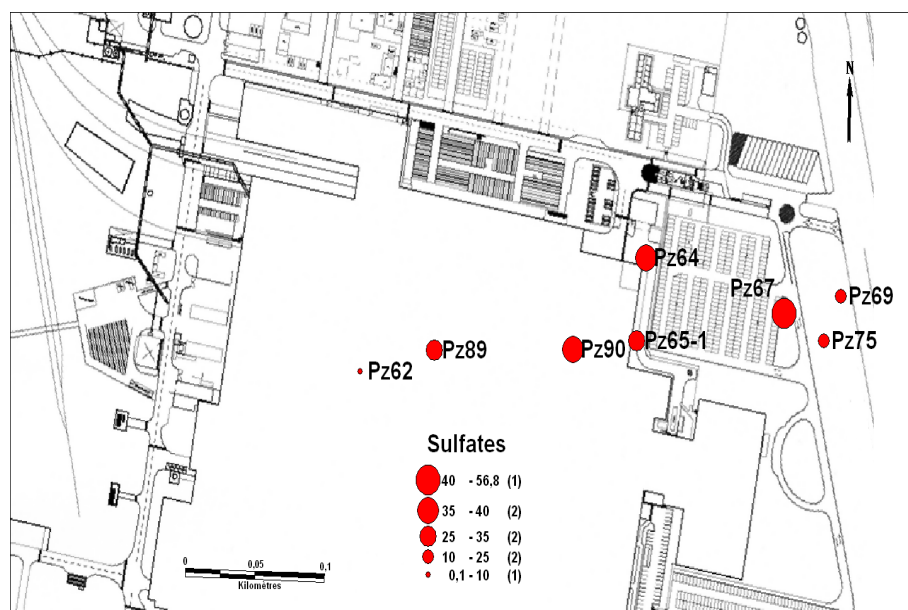


FIGURE 13.20 – Répartition spatiale des ions sulfates sur le site d'étude

zone source de pollution. Nous pouvons alors éventuellement supposer que l'environnement proche de la zone source puisse être sulfato-réducteur, c'est-à-dire la présence de quantités significatives de bactéries capables de dégrader les ions sulfates en H_2S .

Les teneurs en sulfates observées à l'aval hydraulique de la zone source de pollution sont quant à elles

relativement comparables, excepté sur les deux points les plus proches du lac : Pz69 et Pz75. Il est possible qu'une activité sulfato-réductrice bien moins prononcée qu'au niveau de la zone source ait lieu.

13.5.5.3 La répartition spatiale des ions chlorures

La figure 13.21 ci-dessous illustre la variabilité des teneurs en ions chlorures (mg.L^{-1}) sur le site.

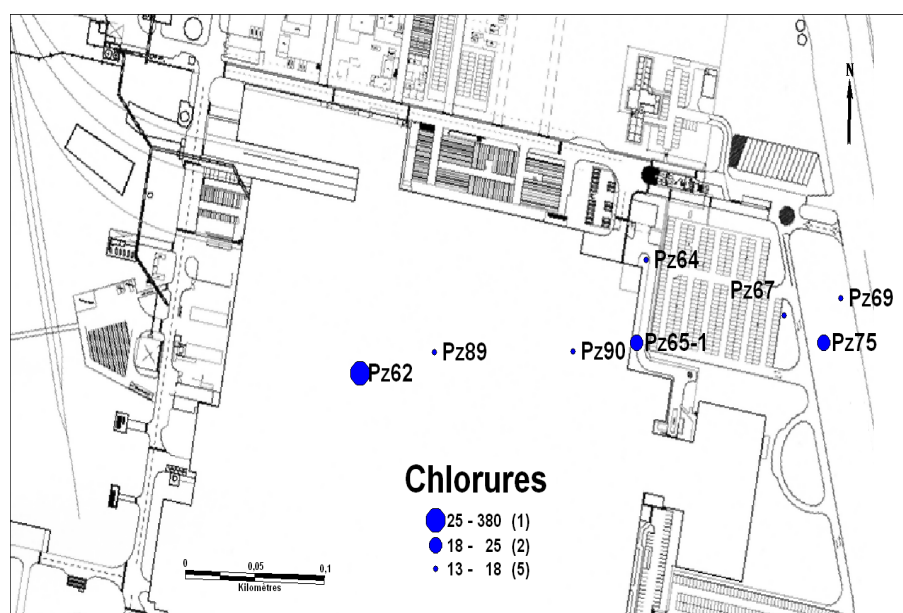


FIGURE 13.21 – Répartition spatiale des ions sulfates sur le site d'étude

Cette carte démontre une répartition spatiale des ions chlorures relativement inégale à l'échelle du site. En effet, toutes les valeurs de concentration en chlorures peuvent être classées en deux catégories : une seule catégorie représentant le point Pz62 et les autres valeurs.

Le point Pz62 présente la teneur en chlorures la plus élevée avec près de 350 mg.L^{-1} . Or, d'après les analyses des chroniques de concentrations en solvants chlorés depuis le mois de juillet 2006, nous avons pu remarquer la formation de sous-produits de dégradation du PCE, comme le TCE, le cis-1,2-DCE et le CV. Les ions chlorures sont également des produits issus de la biodégradation des chloroéthènes (Vogel et McCarty (1985)); cela confirme donc que la déchloration réductrice du PCE est active dans la zone source.

Les autres valeurs de concentration en chlorures sont comprises entre 1 et 25 mg.L^{-1} et sont donc bien inférieures à celles mesurées sur Pz62. Cela peut être dû à des phénomènes de transport dont l'origine pourrait être la présence de zones relativement perméables. Ces fortes perméabilités impliqueraient par la

suite des valeurs de dispersivités relativement importantes et par conséquent à des processus de dilution. Cela reste encore une hypothèse à confirmer.

13.5.6 Conclusion

L'étude des différents suivis physico-chimiques ainsi que les différentes campagnes de prélèvements et de mesures de profils physico-chimiques nous ont permis de dégager certaines hypothèses à propos de l'Atténuation Naturelle ayant lieu sur le site.

La déchloration réductrice du PCE semble être active sur le site mais ce, de façon relativement hétérogène. Nous avons pu ainsi vérifier que la déchloration réductrice du PCE au moins jusqu'au cis-1,2-DCE est effective au niveau de la zone source de pollution. La présence des sous-produits de dégradation du PCE, comme le TCE, le cis-1,2-DCE ou les ions chlorures, confirme cette hypothèse.

Le pourcentage de CV semble également être plus important pendant l'année 2009 ; particulièrement sur Pz90 et Pz65, ce qui laisse suggérer une activité significative de biodégradation du cis-1,2-DCE en CV. Afin d'obtenir des informations plus précises à propos de la population bactérienne indigène présente sur le site ainsi que l'environnement redox favorable à la dégradation des solvants chlorés sur le site, nous avons choisi d'étudier le mécanisme de biodégradation des chloroéthènes à partir d'eaux souterraines et de matériel géologique de l'aquifère issus du site à des échelles laboratoires, où les conditions opératoires seront contrôlées.

Des microcosmes ont été réalisés avec du matériel provenant de quatre points du site : Pz62, Pz89, Pz90 et Pz65. Ces expérimentations nous permettront, entre autres, de mettre en évidence l'existence d'une population bactérienne déchloratrice ainsi que les conditions physico-chimiques dans lesquelles ce consortium est capable de dégrader le PCE.

13.6 Le transport des solvants chlorés sur le site

13.6.1 Démarche employée

Avant de détailler le transport des composés organochlorés dissous, nous avons, dans un premier temps, tracé l'évolution des teneurs totales molaires en solvants chlorés depuis la découverte de la zone source de pollution jusqu'à aujourd'hui. La figure 13.22 ci-après illustre ces variations sur plusieurs piézomètres du site.

Globalement, les sommes molaires des chloroéthènes sont disparates dans le temps, et en particulier sur les piézomètres proches de la zone source : Pz62 et Pz63. Les sommes molaires de solvants chlorés sont

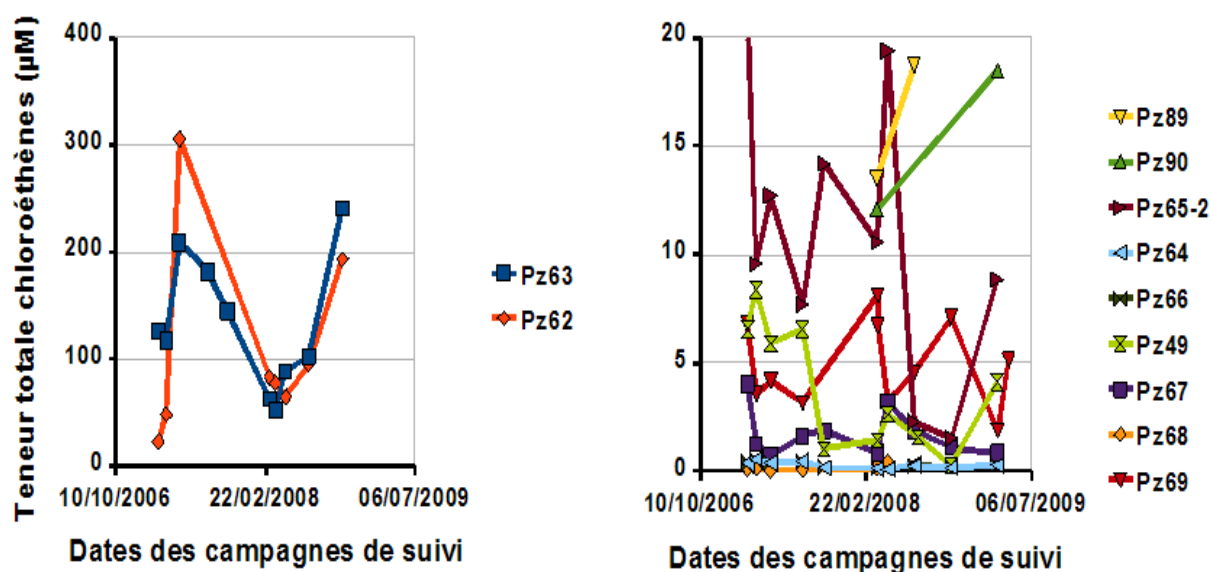


FIGURE 13.22 – Evolution de la somme totale molaire des solvants chlorés sur plusieurs piézomètres

en revanche beaucoup plus faibles au niveau de tous les autres piézomètres, situés à l'aval hydraulique de la zone source. L'atténuation de la masse de pollution est donc fortement supposée.

D'autres observations peuvent être également formulées. En comparant les sommes totales molaires des solvants chlorés sur Pz90 et Pz65, nous pouvons remarquer que les sommes totales molaires des solvants chlorés se conservent. Cela laisse supposer que finalement, la dispersivité transversale α_T est relativement faible à cet endroit.

En vue de modéliser le transport des solvants chlorés sur ce site, nous avons construit un modèle 2D dans une interface EXCEL. Ce modèle est inspiré de Biochlor (chapitre 6) ; la solution analytique de transport utilisée est celle de Domenico (1987). En effet, la solution de Domenico est juste lorsque la dispersivité transversale est faible.

Nous avons également supposé que le panache de composés organochlorés dissous traversait chaque point de manière relativement proche. De plus, la zone source est considérée comme constante.

C'est à partir de ce modèle que nous avons estimé la position du centre du panache de composés organochlorés dissous.

13.6.2 Estimations des lignes centrales virtuelles du panache

Les traçages de ces lignes centrales ont été organisés selon le protocole suivant :

- étape 1 : calculs des distances par rapport à la zone source, des piézomètres les plus intéressants à utiliser,

- étape 2 : calage de la dispersivité transversale α_T à partir des campagnes de suivi les plus fournies,
- étape 3 : estimation de la position de la ligne centrale du panache à partir des coordonnées géographiques de chaque piézomètre et des données issues de 7 campagnes de suivi des concentrations en chloroéthènes. La figure 13.23 ci-dessous illustre un exemple de l'évolution des teneurs totales molaires en solvants chlorés sur la portion transversale du panache.

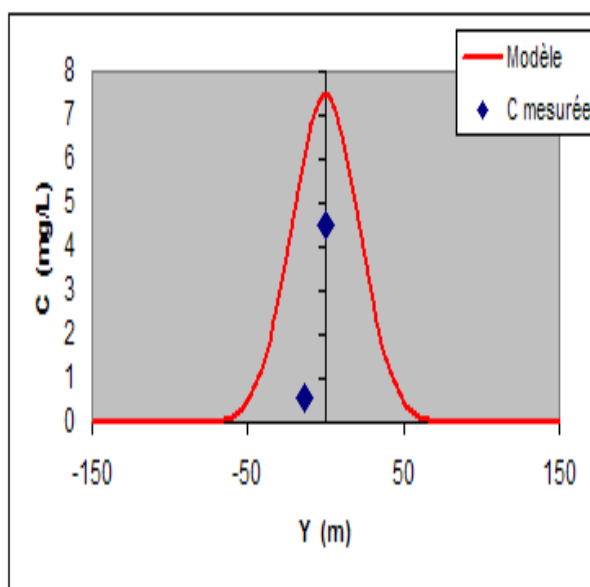


FIGURE 13.23 – Exemple de l'évolution de la teneur totale molaire en solvants chlorés sur la portion transversale d'un panache

A partir des données de concentrations totales en solvants chlorés que nous avons à notre disposition, les positions latérales des centres du panache ont été ajustées sur chaque point, en fonction des distances longitudinales connues pour chaque piézomètres par rapport à la source. La figure 13.24 ci-après illustre les coordonnées géographiques des différents piézomètres qui ont été utilisés pour la localisation des lignes centrales.

L'origine de ce repère est le piézomètre Pz63, qui est supposé comme le point le plus proche de la zone source. Le Nord est orienté selon l'axe Y et l'Est selon l'axe X.

A l'aide de notre modèle 2D, nous avons estimé la dispersivité transversale à partir des données de teneurs totales massiques en solvants chlorés. La valeur α_T que nous avons retenue est de 0,7.

Sur chacune de ces lignes, le centre du panache va être estimé par l'intermédiaire du modèle que nous avons construit sur Excel. Connaissant les coordonnées du piézomètre et les sommes totales molaires en chloroéthènes, nous avons évalué, à partir du graphe représentant l'évolution de la somme molaire totale des solvants chlorés en fonction de la distance latérale Y, le centre du panache. Ainsi, pour chaque

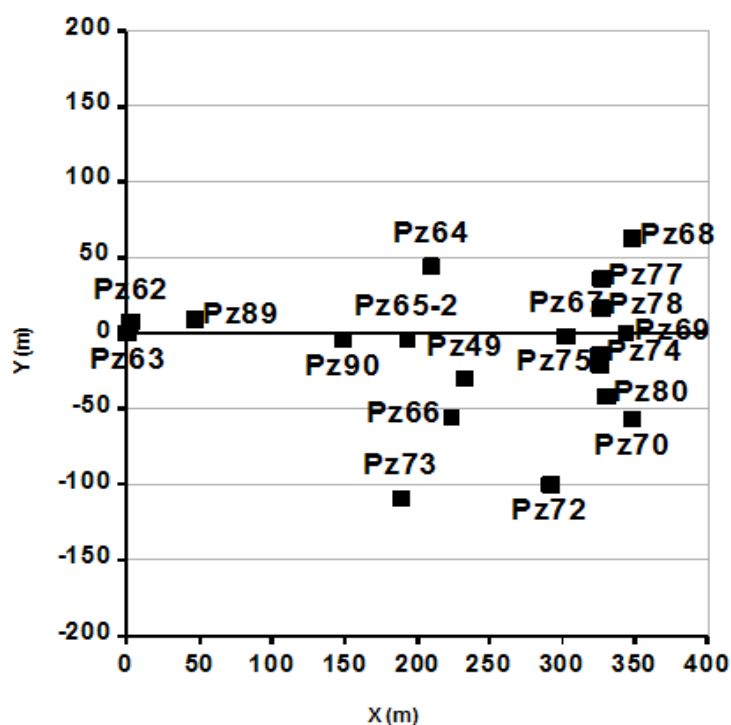


FIGURE 13.24 – Coordonnées des différents piézomètres utilisés pour la modélisation du transport

campagne, un tracé de la ligne centrale, passant par tous les centres supposés du panache, a été effectué. La figure 13.25 ci-après présente l'évolution de ces lignes centrales suivant 7 campagnes trimestrielles de suivi.

Ces lignes centrales nous fournissent des éléments intéressants. En effet, sur la figure 13.25A ci-après, nous observons des variations importantes du centre du panache notamment lorsque $X = 188$ m. A cette distance, nous pouvons remarquer que le centre du panache semble s'orienter latéralement vers des valeurs de Y proches de -70 m. Ces résultats sont surprenants car à la même distance longitudinale que Pz73, d'autres piézomètres, Pz90 en particulier, ont révélé des teneurs en solvants chlorés bien plus significatives que celles observées sur Pz73. Cela indiquerait probablement que le centre du panache puisse être également proche de Pz90.

Il est alors possible que la pollution en chloroéthènes sur le site ne soit pas caractérisée par un seul mais au moins deux panaches de composés organochlorés dissous. Cela laisse également supposer qu'une autre source de contamination par des chloroéthènes soit présente sur le site.

Avec ces hypothèses, nous n'avons pas pris en compte certains piézomètres et en particulier Pz66, Pz72 et Pz73. En effet, d'une part, ils sont relativement éloignés par rapport aux autres ouvrages et d'autre

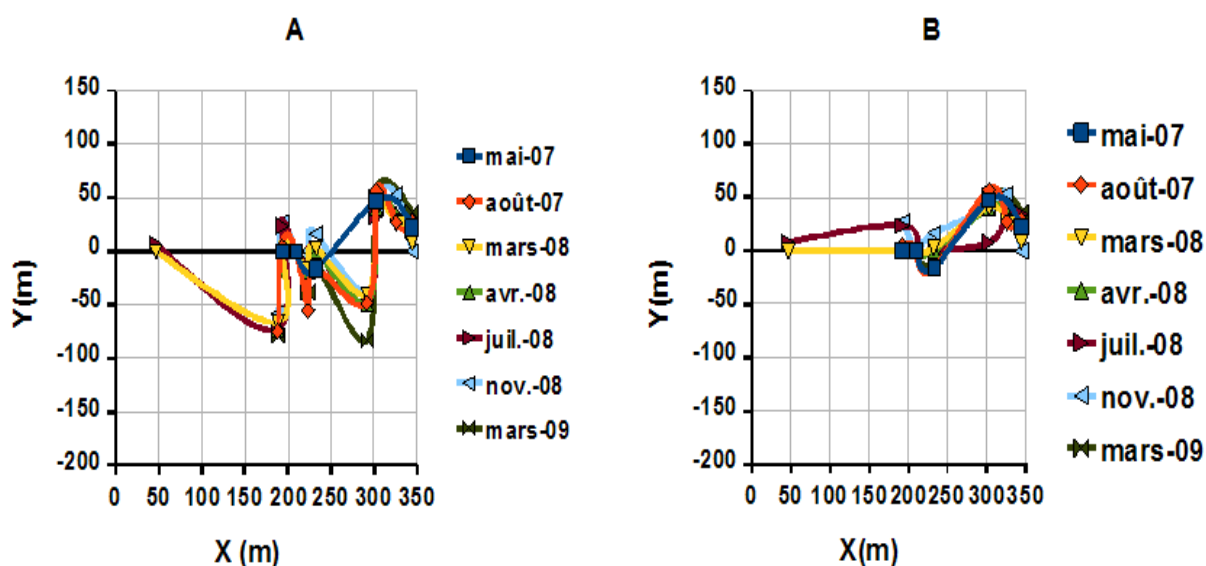


FIGURE 13.25 – Evolution des lignes centrales sur 7 campagnes de suivi différentes, A : prise en compte de tous les piézomètres, B : exclusion de certains piézomètres

part, il s'avère que ces points appartiendraient à un autre panache.

De plus, en se basant sur les lignes centrales, le piézomètre Pz69 présente des problèmes de distribution verticale : il est alors difficile de justifier sa position dans le panache de composés organochlorés. La figure 13.25B ci-dessus indique que depuis la source, le centre du panache est proche de Pz89 et passerait plutôt au-dessus de Pz90. La ligne centrale serait en revanche relativement instable au niveau de Pz65. A partir de ce point, la masse de pollution migrerait plutôt latéralement vers le Nord-Est. La plupart des lignes centrales que nous avons tracées semblent converger vers le comportement présenté dans ce paragraphe.

13.7 Les expériences *in situ*

Les résultats obtenus lors des expérimentations *in situ* de terrain vont être divisées en deux parties :

- les tests en push-pull,
- les tests d'écoulement en dipôle.

13.7.1 Les tests en push-pull

13.7.1.1 Expérience 1

La première expérience était un test réel en push-pull. Un traceur non réactif et un traceur réactif, respectivement la fluorescéine et le propionate chacun à une concentration de 1 mg.L^{-1} , ont été ajoutés dans une grande cuve de 500 Litres. Auparavant, cette cuve a été remplie par de l'eau souterraine pompée dans le piézomètre Pz65-1.

Cette expérience n'a pas été concluante car il s'est avéré que les eaux qui ont été pompées lors de la phase d'extraction étaient très chargées en matière en suspension. Les mesures de fluorescence ont alors été grandement faussées.

Les mesures de Carbone Organique Total sur un certain nombre d'échantillons ont confirmé la présence de teneurs en matière organique très importantes. Ces valeurs avoisinent 350 mg.L^{-1} . Il est alors impossible de pouvoir retrouver le propionate de sodium dans un tel mélange.

Globalement, cette expérience a mis en évidence que l'emploi de la fluorescéine ne semble pas adapté pour ces manipulations. Des modifications au niveau du protocole expérimental ont été réalisées dans l'expérience 2.

13.7.1.2 Expérience 2

Cette seconde expérience a été effectuée avec deux autres traceurs, le chlorure de sodium et l'éthanol ; et ce, à des concentrations bien plus élevées que dans l'expérience 1, respectivement de 100 et 50 mg.L^{-1} . Le chlorure de sodium a été très largement utilisé comme traceur dans un grand nombre d'applications. L'éthanol est très soluble dans l'eau et de plus, il peut être facilement analysé en chromatographie en phase gazeuse. L'expérience 2 ne peut pas vraiment être affiliée à un test en push-pull ; l'opération consiste en une injection instantanée de 100 L de solution dans la piézomètre Pz65-1 et en un pompage par la suite dans le piézomètre Pz65-2.

Comme dans l'expérience précédente, le traceur non réactif n'est pas retrouvé. Il est alors possible de mettre en relation l'écoulement des eaux souterraines. En effet, l'étude de Burbery *et al.* (2004) a montré que les tests en push-pull ne semblaient pas bien adaptés dans le cas où une forte vitesse d'écoulement des eaux souterraines était observée. Or, selon des mesures effectuées sur le site, cette vitesse serait de l'ordre de 230 m.an^{-1} . De plus, l'occurrence de mécanismes microbiologiques tels que la sulfato-réduction nécessite des temps de résidence importants dans le sous-sol.

L'éthanol n'a également pas été détecté au cours de l'expérience. Nous supposons également un écoulement de la nappe trop important, ce qui nous empêche de retrouver les traceurs. L'influence de la

dispersion hydrodynamique peut également jouer un rôle prépondérant.

Les faibles variations des paramètres physico-chimiques de base tels que le pH, la conductivité ainsi que la teneur en oxygène dissous ne nous permettent pas de démontrer la présence d'une biodégradation.

13.7.1.3 Expérience 3

Cette troisième expérience est destinée à stimuler en permanence l'activité bactérienne dans le sous-sol. Ainsi, une injection continue de chlorure de sodium et d'éthanol, chacun à une concentration initiale de 2 g.L⁻¹, est effectuée. La solution est injectée dans le piézomètre Pz65-1 ; de l'eau souterraine est pompée à la même profondeur dans Pz65-2 et l'eau collectée est directement recirculée dans le piézomètre de départ Pz65-2.

Les résultats obtenus dans cette manipulation sont relativement similaires aux expériences précédentes. Les paramètres physico-chimiques sont relativement stables tout au long de la manipulation. En revanche, des quantités très faibles en éthanol sont détectées sur certains échantillons prélevés ; les valeurs oscillant autour de 0,3 mg.L⁻¹.

13.7.1.4 Expérience 4

La quatrième expérience consistait à injecter de façon continue et durant 2 jours les mêmes traceurs que précédemment, le chlorure de sodium et l'éthanol. Les concentrations initiales en sel et en éthanol sont respectivement de 143 et de 28 g.L⁻¹. La figure 13.26 ci-après illustre l'évolution de la concentration en éthanol en fonction du temps de l'expérience.

La figure 13.26 démontre également que des difficultés sont rencontrées pour retrouver les traceurs. En effet, au bout de 58 minutes, une teneur en éthanol de 4,5 mM, ce qui équivaut à 0,2 g.L⁻¹, est détectée dans le premier échantillon. Cela démontre qu'au bout de seulement 1 heure, nous ne retrouvons que seulement 1 % du traceur réactif injecté.

Du fait de la lenteur des mécanismes microbiens, nous ne pouvons pas lier les 99 % de perte du traceur à la biodégradation. Cette expérience confirme trois aspects :

- des problèmes techniques liés au mauvais état des piézomètres,
- l'écoulement des eaux souterraines doit probablement jouer un rôle important dans les expériences que nous avons effectuées,
- la dispersion hydrodynamique peut éventuellement jouer un rôle mais pour le moment difficile à identifier, en raison de la difficulté de mesure sur le terrain de la dispersion hydrodynamique.

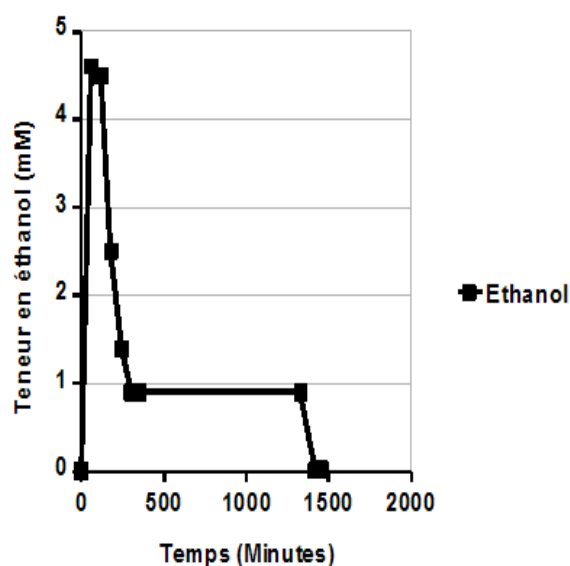


FIGURE 13.26 – Evolution de la concentration en éthanol lors de l'expérience 4 en push-pull

La figure 13.27 ci-après représente l'évolution de la conductivité des eaux souterraines en fonction du temps.

L'expérience 4 permet de montrer que nous retrouvons une partie du traceur non réactif. Cela confirme bien que les écoulements doivent être régis par la nature et la vitesse de l'écoulement des eaux souterraines ainsi que par la dispersion hydrodynamique.

13.7.2 Les tests d'écoulement en dipôle

Nous avons été confrontés à un certain nombre de problèmes lors du test d'écoulement en dipôle. En effet, après environ 3 semaines d'expérience, une précipitation importante d'oxydes de fer (III) a été révélée, et ce juste après un épisode pluvieux très intense.

On est alors en droit de se poser la question si ces précipitations n'auraient pas eu pour effet de réoxygéner le sous-sol. Nous n'avons en revanche pas d'éléments suffisamment révélateurs pour confirmer cette hypothèse.

13.7.2.1 Le suivi des paramètres physico-chimiques majeurs

Le pH

Durant l'expérience, les valeurs ont oscillé entre 6,5 et 6,6, et ce sur 20 jours d'expérimentation. Ces valeurs de pH restent proches de la gamme de pH supposée optimale pour la déchloration réductrice,

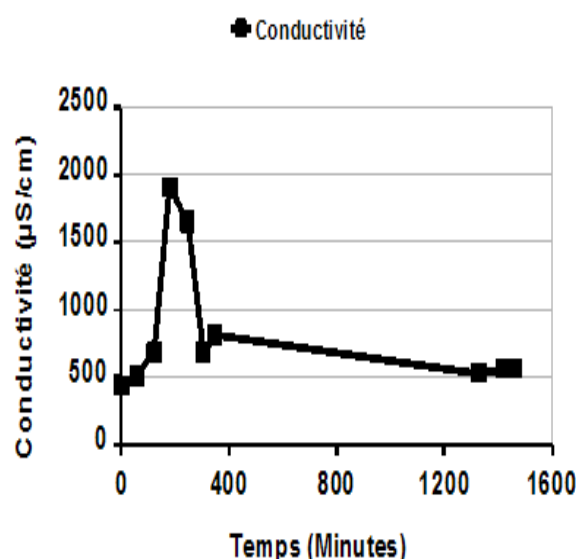


FIGURE 13.27 – Evolution de la conductivité en fonction du temps de l'expérience

de 6,8 à 7,8 (Middeldorp *et al.* (1999) ; Cope et Hughes (2001)). Cette valeur reste cependant fortement dépendante du milieu et de la population bactérienne présente.

La conductivité et le potentiel d'oxydoréduction (Eh)

La figure 13.28 ci-après illustre les évolutions conjointes de la conductivité et du potentiel redox en fonction du temps de l'expérience.

L'expérience d'écoulement en dipôle met bien en évidence que la conductivité et le potentiel redox sont relativement stables durant toute la durée de l'expérience. Ces mesures ne nous permettent pas de conclure sur une éventuelle biodégradation des chloroéthènes.

L'oxygène dissous et la température

La figure 13.29 ci-après présente l'évolution de ces deux paramètres au cours de l'expérience.

Globalement, les teneurs en oxygène dissous mesurées au cours de l'expérience révèlent que les conditions d'oxydo-réduction sont anoxiques. Cette caractéristique est intéressante mais reste insuffisante pour conclure sur une éventuelle biodégradation. Suite à des problèmes techniques, après 20 jours d'expérience, des prélèvements représentatifs ainsi qu'un pompage suffisamment efficace étaient impossibles. Les températures sont quant à elles similaires mais relativement élevées pour des eaux souterraines. Nous supposons alors que ces valeurs élevées de température soient dues à des éventuelles infiltrations d'eaux chaudes ou à l'activité industrielle importante ayant lieu en surface.

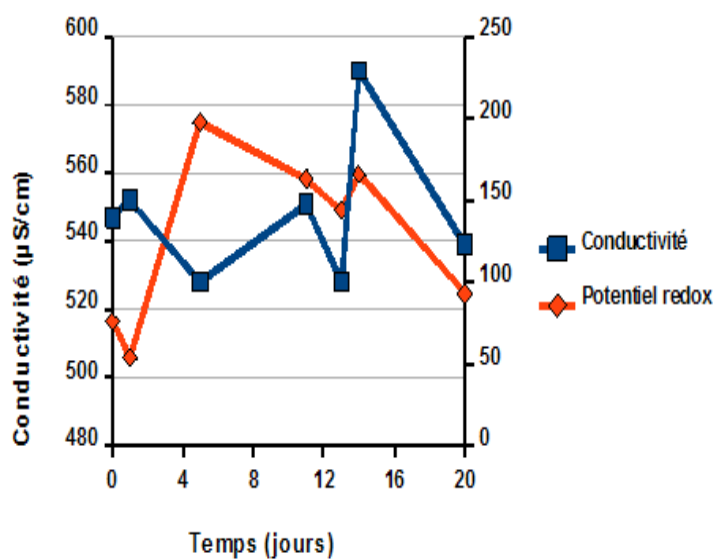


FIGURE 13.28 – Evolution de la conductivité et du potentiel redox corrigé en fonction de la durée de l'expérience

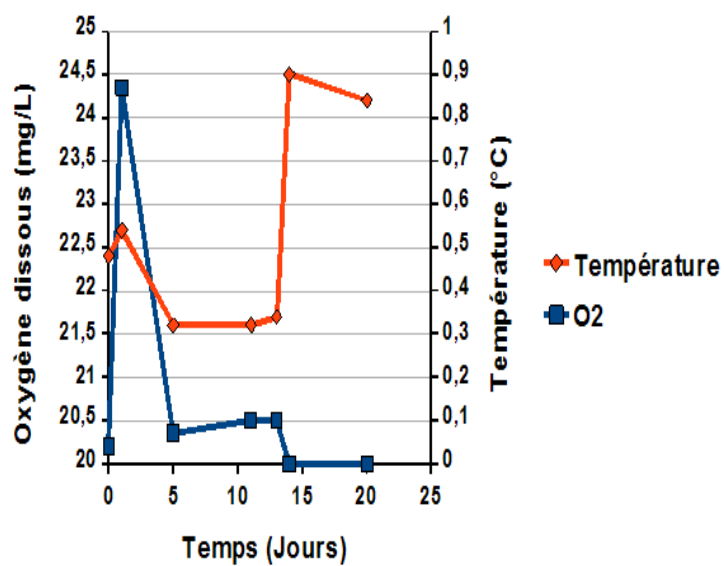


FIGURE 13.29 – Evolution de la température et des teneurs en oxygène en fonction de la durée de l'expérience

13.7.2.2 Le suivi des chloroéthènes

La figure 13.30 ci-dessous illustre l'évolution des concentrations en chloroéthènes durant les 20 jours de l'expérience.

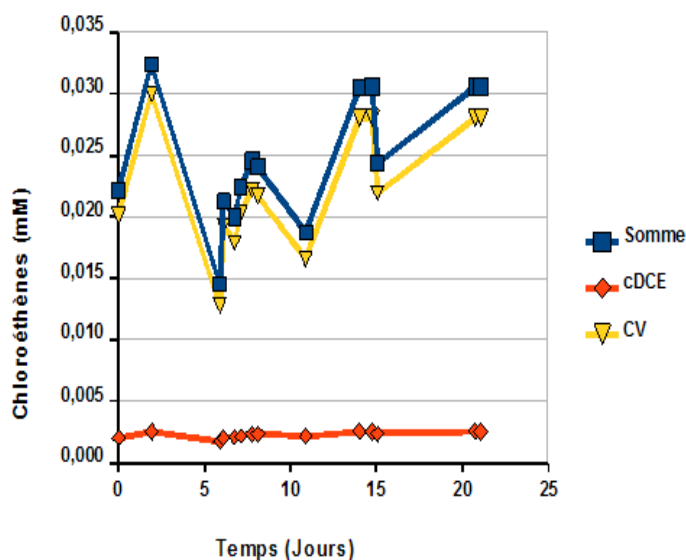


FIGURE 13.30 – Evolution de la concentration en solvants chlorés lors du test d'écoulement en dipôle

Les données que nous avons mesurées à propos des solvants chlorés révèlent globalement que le PCE et le TCE ne sont pas détectés avec notre méthode analytique. Les teneurs en cis-1,2-DCE sont constantes tout au long de l'expérience alors que les teneurs en CV sont relativement variables et oscillent entre 0,015 et 0,030 mM.

Ces résultats restent difficiles à interpréter ; de plus, il est arrivé fréquemment que le pompage s'arrête, essentiellement en raison de problèmes électriques divers et de la précipitation d'oxydes de fer (III).

13.8 En résumé

Le site étudié présente une zone source constituée essentiellement de PCE. Les différents suivis des piézomètres localisés à l'aval hydraulique de la source ont montré l'existence de sous-produits de biodégradation du PCE et notamment du cis-1,2-DCE et du CV. De plus, les évolutions des teneurs molaires en solvants chlorés démontrent une atténuation de la masse dissoute de pollution. Le mécanisme d'Atténuation Naturelle est donc fortement supposé à l'échelle du site.

Il semble que le panache a tendance à fluctuer latéralement. L'estimation des lignes centrales du panache de composés organiques dissous a suggéré la possibilité qu'une autre source de pollution en

solvants chlorés soit présente sur le site. En effet, d'autres piézomètres, très éloignés de la ligne centrale supposée, présentent des concentrations significatives en solvants chlorés.

Pour la modélisation de l'Atténuation Naturelle sur le site d'étude, nous considérerons alors deux scénarios distincts :

- une zone présentant des résidus d'huiles minérales, où la biodégradation est significative,*
- une autre zone localisée plus au sud, où la biodégradation est bien significative.*

Chapitre 14

La modélisation de la biodégradation des chloroéthènes à différentes échelles

Sommaire

14.1 Objectifs du modèle Phreeqc	219
14.2 Le modèle thermodynamique	219
14.3 Modélisation de la biodégradation dans les microcosmes Pz90-Propio et Pz65-Propio	222
14.4 Modélisation des phénomènes ayant lieu dans la colonne	223
14.5 La modélisation de l'Atténuation Naturelle sur le site d'étude . . .	228

14.1 Objectifs du modèle Phreeqc

La déchloration réductrice anaérobie directe est le mécanisme prépondérant lors de l'Atténuation Naturelle des solvants chlorés (Aulenta *et al.* (2006)). De plus, il a été démontré que la déchloration réductrice est possible dans des environnements redox variés tels que des conditions :

- nitrato-réductrices (Kao *et al.* (2003)),
- ferro-réductrices (Kao *et al.* (2003)),
- sulfato-réductrices (US-EPA (1998)) ,
- méthanogènes (Bradley et Chapelle (1997)).

D'après les résultats issus des microcosmes, avec des échantillons de sous-sols et d'eaux souterraines provenant du site réel, les sulfates semblent avoir une influence sur la biodégradation des chloroéthènes. Les objectifs de la modélisation avec Phreeqc sont les suivants :

- utiliser un modèle thermodynamique afin d'estimer, à partir des résultats acquis, les teneurs en hydrogène nécessaires à la biodégradation de tous les chloroéthènes, et ce dans les conditions physico-chimiques que nous avons appliquées,
- élaborer un modèle de transport réactif permettant d'évaluer les constantes de biodégradation du PCE et du TCE à partir des résultats obtenus à l'échelle colonne, selon plusieurs scénarios d'alimentation différents.

14.2 Le modèle thermodynamique

14.2.1 Description générale

La déchloration réductrice directe anaérobie est un mécanisme microbien complexe. L'intérêt de ce modèle thermodynamique est de déterminer les valeurs des enthalpies libres ΔG et les concentrations en hydrogène pour lesquelles les biodégradations du PCE, du TCE et du cis-1,2-DCE sont effectives. En effet, nous n'avons pas été en mesure d'acquérir des données de concentrations hydrogène dissous.

Le principal facteur influençant la génération d'hydrogène est régi, comme nous l'avons spécifié dans le chapitre 11, par le type et la quantité de donneurs d'électrons.

Nous avons choisi de modéliser les réactions mentionnées dans le tableau 14.1 ci-après.

Réactions modélisées	ΔG_r° (kcal/mol d'e ⁻)
$T + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons TH_2$	-9,9
$TH_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons TH_4$	-9,6
$TH_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons TH_6$	-7,2
$TH_6 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons TH_8$	-8,8
$SO_4^{2-} + 9H^+ + 8e^- \rightleftharpoons HS^- + 4H_2O$	-192

TABLE 14.1 – Réactions et constantes d'équilibre standard à 25°C (Source : Wiedemeier *et al.* (1999))

En raison de problèmes d'écriture de la base de données, contenant la déclaration des réactions chimiques ainsi que les constantes thermodynamiques, nous avons choisi de définir les espèces suivantes :

- T est le PCE,
- TH₂ est le TCE,
- TH₄ est le DCE,
- TH₆ est le CV,
- TH₈ est l'éthylène.

Finalement, les quatre premières réactions mentionnées dans le tableau 14.1 ci-dessus sont les réactions séquentielles de biodégradation, du PCE jusqu'à l'éthylène.

14.2.2 Calage du modèle thermodynamique

Afin de pouvoir estimer les concentrations minimales en hydrogène nécessaires pour la déchloration réductrice des chloroéthènes, nous avons calé les constantes d'équilibre à partir des données qui sont présentées sur le tableau 14.1 ci-après.

Les résultats du modèle thermodynamique sont présentés dans la figure 14.2 ci-après.

Les évolutions des concentrations en PCE, TCE, DCE et sulfates confirment que les dégradations de ces quatre espèces peuvent se produire simultanément si les constantes sont relativement proches. Avec ce modèle, nous avons aisément estimé la concentration minimale en hydrogène nécessaire pour que tous ces mécanismes se produisent. La concentration en H₂ estimée est ensuite employée dans le modèle cinétique. Le tableau 14.2 ci-après évoque les différentes grandeurs thermodynamiques imposées lors du calage du modèle, en particulier des données sur les constantes d'équilibre.

D'après la figure 14.2, la teneur en H₂ estimée est de 0,6 nM. En comparant cette valeur avec la littérature, selon le tableau 3.2 (cf chapitre 3), nous remarquons que la concentration minimale en H₂ est relativement similaire.

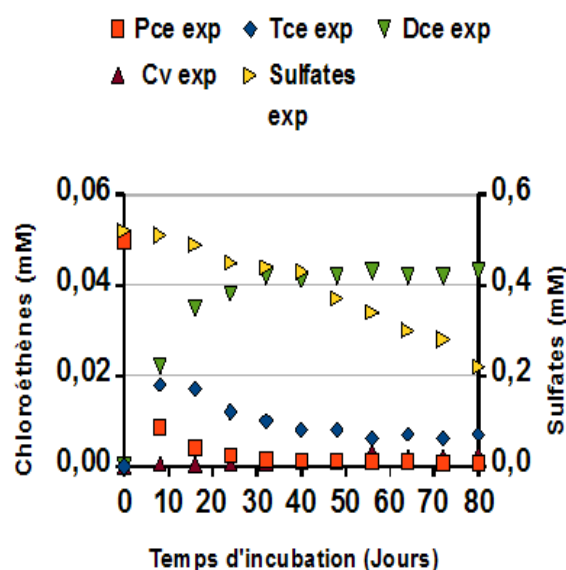


FIGURE 14.1 – Données utilisées pour le calage du modèle

Réaction modélisée	log k	Energie libre de Gibbs (kJ.mol ⁻¹)
$T + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons TH_2$	-9,9	-18,9
$TH_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons TH_4$	-9,6	-18,8
$TH_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons TH_6$	-7,2	-14

TABLE 14.2 – Données thermodynamiques calées pour les réactions séquentielles de biodégradation du PCE

Les expériences effectuées par Aulenta *et al.* (2008), en présence de butyrate et de sulfate, ont montré que la déchloration réductrice était effective lorsque les sulfates étaient consommés. De plus, cette équipe a pu déterminer qu'en absence de sulfate, la teneur en hydrogène dissous était de 22 nM et atteignait un niveau proche du nM lorsque la déchloration réductrice était effective. En revanche, ils n'ont pas observé de dégradation avec 2,85 mM de sulfates, la concentration mesurée en hydrogène étant de 0,7 nM. Ces résultats sont contraires à ceux que nous avons mis en évidence lors d'une expérience en microcosme où les sulfates et les chloroéthènes étaient transformés simultanément ; la figure 14.3 illustre ce propos.

En comparant les figures 14.2 et 14.3 ci-après, cela confirme que le modèle thermodynamique considéré semble être approprié. En effet, la figure 14.2 démontre que la biodégradation séquentielle des solvants chlorés est effective en présence de sulfates. Cette hypothèse est en contradiction avec l'étude réalisée par Aulenta *et al.* (2008), où la dégradation du PCE n'a pas été observée.

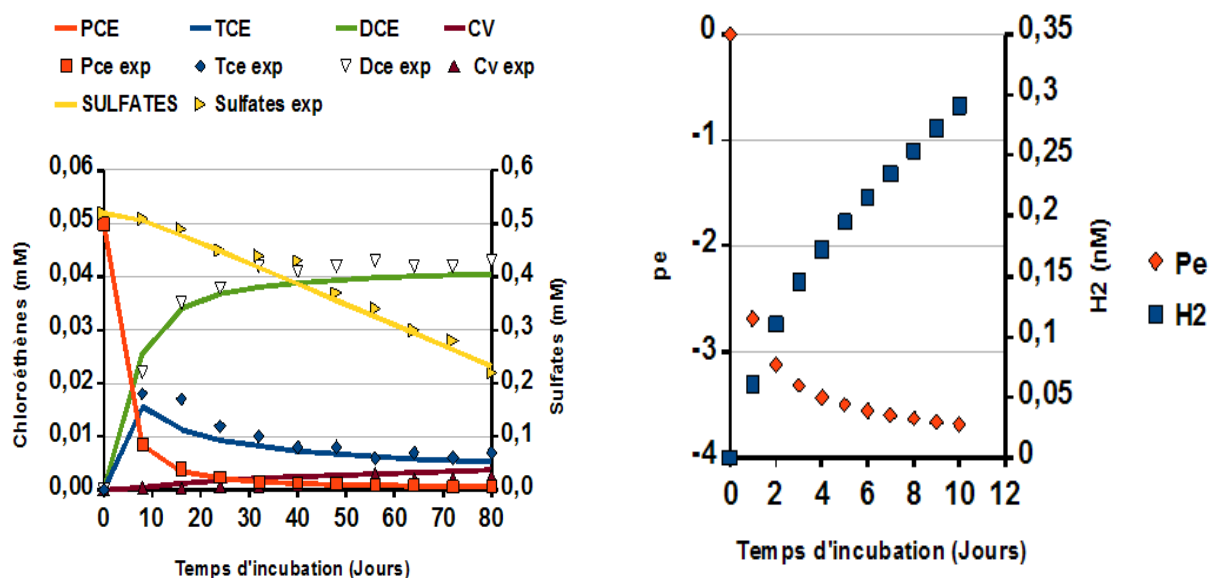


FIGURE 14.2 – Modèle thermodynamique développé avec Phreeqc

Processus	Constante de dégradation estimée (j^{-1})	
	Pz90-Propio	Pz65-Propio
Cis-1,2-DCE \rightarrow CV	0,045	0,096
CV \rightarrow Ethylène	0,160	0,043

TABLE 14.3 – Valeurs des constantes de dégradation ajustées à partir des résultats des microcosmes Pz90-Propio et Pz65-Propio

14.3 Modélisation de la biodégradation dans les microcosmes Pz90-Propio et Pz65-Propio

Afin de pouvoir estimer les constantes de dégradation du cis-1,2-DCE et du CV dans les microcosmes Pz90-Propio et Pz65-Propio, nous avons employé le modèle cinétique qui est décrit plus précisément dans le paragraphe suivant.

En sachant que l'environnement redox du microcosme est plutôt sulfato-réducteur, nous avons également ajusté la constante de dégradation des sulfates.

Les résultats du calage sont reportés dans le tableau 14.3 ci-avant.

Les différentes constantes de dégradation que nous avons estimées semblent être du même ordre de grandeur que celles du tableau 4.1 du chapitre 4. En revanche, ces valeurs nous fournissent des données

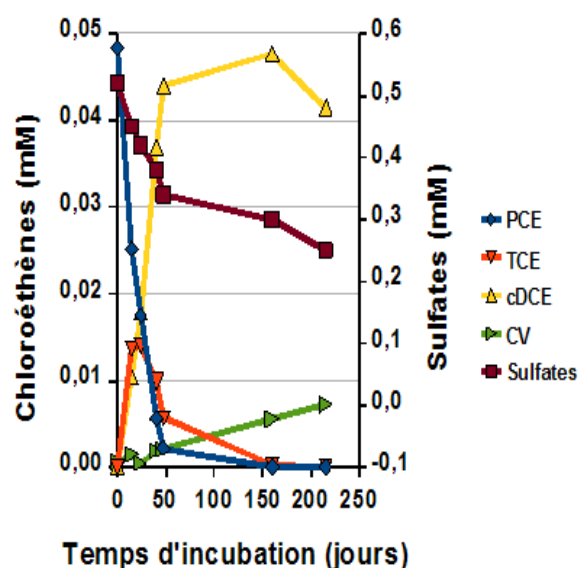


FIGURE 14.3 – Biodégradation séquentielle du PCE jusqu'au cis-1,2-DCE en présence de sulfates

intéressantes sur le comportement de la population bactérienne indigène du site. En effet, nous observons des constantes de dégradation différentes sur Pz90 et Pz65. Les données laissent suggérer qu'une activité bactérienne de dégradation du CV est environ 2 fois plus significative sur Pz90 que sur Pz65. A l'inverse, la constante de dégradation du cis-1,2-DCE est 2 fois plus élevée sur Pz65 que sur Pz90.

Cela semble confirmer qu'une population bactérienne déchloratrice est capable de dégrader totalement le PCE en Ethylène. Cependant, cette hypothèse ne se vérifie pas sur le site, ce qui indique que les conditions de biodégradation ne sont pas suffisamment optimales.

14.4 Modélisation des phénomènes ayant lieu dans la colonne

L'objet de cette partie est de quantifier les différents phénomènes de transport et de biodégradation ayant lieu à l'échelle colonne. Les expériences que nous avons décrites dans le chapitre 12 vont être modélisées à l'aide du code Phreeqc.

En effet, cet outil est capable de simuler le transport 1D dans une colonne et également de définir les expressions cinétiques des réactions ayant lieu à cette échelle. Dans un premier temps, le modèle que nous avons construit est décrit ; les différentes expériences modélisées sont ensuite présentées.

14.4.1 Le modèle 1D

14.4.1.1 Le transport

Ce modèle comprend 2 parties bien distinctes : le transport et les réactions limitées par la cinétique chimique.

Dans le modèle, la colonne 1D est définie comme une série de cellules, dont chacune contient le même volume de pores. Les longueurs sont définies pour chaque cellule et l'intervalle de temps sélectionné correspond au volume de pores traversant chaque cellule.

Le tableau 14.4 décrit les différents paramètres de transport que nous avons utilisés.

Grandeur simulée	Valeur
Longueur de la colonne	0,29 m
Porosité	0,26
Vitesse de pores	$2,25 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$
Dispersivité longitudinale	$9 \cdot 10^{-4} \text{ m}$

TABLE 14.4 – Paramètres de transport utilisés dans Phreeqc

Nous avons choisi de simuler nos expériences en fonction du volume de pores, ce qui correspond à la durée de nos expériences réalisées dans la colonne. La colonne est composée de 10 cellules, chacune d'elles ayant une longueur égale à 0,029 m.

14.4.1.2 Les cinétiques de réaction

Les différentes conditions expérimentales, lors des essais sur colonne, sont mentionnées dans la partie II. La solution qui va alimenter la colonne, notée solution 1, est composée de propionate, de sulfates et de PCE. Dans notre étude en colonne, l'objectif était de simuler la déchloration réductrice du PCE, et ce, dans plusieurs conditions chimiques différentes.

Les réactions qui ont été simulées sont :

- la fermentation de propionate de sodium,
- la dégradation des sulfates,
- les déchlurations réductrices du PCE, du TCE, du DCE et du CV en Ethylène.

Les réactions chimiques que nous avons modélisées sont irréversibles. Afin de pouvoir utiliser le module "RATES" nécessaire, une expression mathématique des cinétiques de réactions doit être définie.

Nous avons choisi d'utiliser le modèle cinétique du premier ordre pour modéliser les phénomènes de dégradation du propionate, des sulfates et du PCE. La constante de dégradation du PCE est estimée selon l'Equation 14.1.

$$\frac{dC_{PCE}}{dt} = r_{PCE} = -k_{PCE} \cdot C_{PCE} \quad (14.1)$$

En revanche, comme les réactions de déchloration réductrice sont séquentielles, la constante de dégradation du TCE est évaluée à partir de l'Equation 14.2 :

$$\frac{dC_{TCE}}{dt} = r_{TCE} = k_{PCE} \cdot C_{PCE} - k_{TCE} \cdot C_{TCE} \quad (14.2)$$

Les résultats des différentes expériences en colonne, mentionnées dans le chapitre 12, ont démontré que le *cis*-1,2-DCE était le produit final. Nous ne prendrons donc pas en compte la constante de dégradation du *cis*-1,2-DCE, qui est considérée comme nulle à l'échelle colonne ; en effet, ce dernier n'est pas dégradé dans la colonne, quelles que soient les conditions physico-chimiques appliquées.

Nous avons également pris en compte dans le module "RATES" de Phreeqc, l'effet limitant de l'hydrogène, qui a été démontré dans plusieurs études (Ballapragada *et al.* (1997a), Fennell *et al.* (1997)). A partir des valeurs de concentrations minimales en hydrogène nécessaires pour l'occurrence de la déchloration réductrice du PCE et du TCE, nous avons imposé que si les teneurs en hydrogène mentionnées dans le tableau 14.5 ne sont pas atteintes, la déchloration réductrice est inactive.

Processus redox	Concentration minimale en H ₂ (nM)
Sulfato-réduction	0,6
Biodégradation du PCE	0,6
Biodégradation du TCE	0,6

TABLE 14.5 – Concentrations minimales en H₂ prises en comptes dans le modèle cinétique pour les différents processus redox

14.4.2 Les expériences modélisées

Les différentes expérimentations qui ont été effectuées à l'échelle colonne sont focalisées sur deux facteurs :

- l'influence de la quantité de propionate injectée,
- les teneurs en sulfates présentes dans le milieu.

Deux modèles, couplant le transport advectif-dispersif et les réactions limitées par la cinétique chimique, ont été proposés ; l'un d'eux prenant en compte l'influence des sulfates et l'autre non.

14.4.2.1 Modélisation de la déchloration réductrice en absence de sulfate

D'après le chapitre 12, nous avons pu mettre en évidence les transformations complètes du PCE et du TCE en cis-1,2-DCE. Afin de pouvoir quantifier ces processus, nous allons utiliser le code géochimique Phreeqc pour estimer les constantes de dégradation du PCE et du TCE à partir de nos données expérimentales.

La simulation de cette expérience a été réalisée à partir des données reportées sur la figure 12.4 du chapitre 12. Cette manipulation est caractérisée par l'injection de plusieurs volumes de pores dans la colonne. Ainsi, une première phase de latence est observée, où les teneurs en PCE sont constantes ; la deuxième phase est caractérisée par la biodégradation du PCE jusqu'en cis-1,2-DCE. La figure 14.4 évoque le calage de ces résultats, en particulier l'évolution des teneurs en chloroéthènes ainsi que celles de la matière organique et de l'hydrogène dissous.

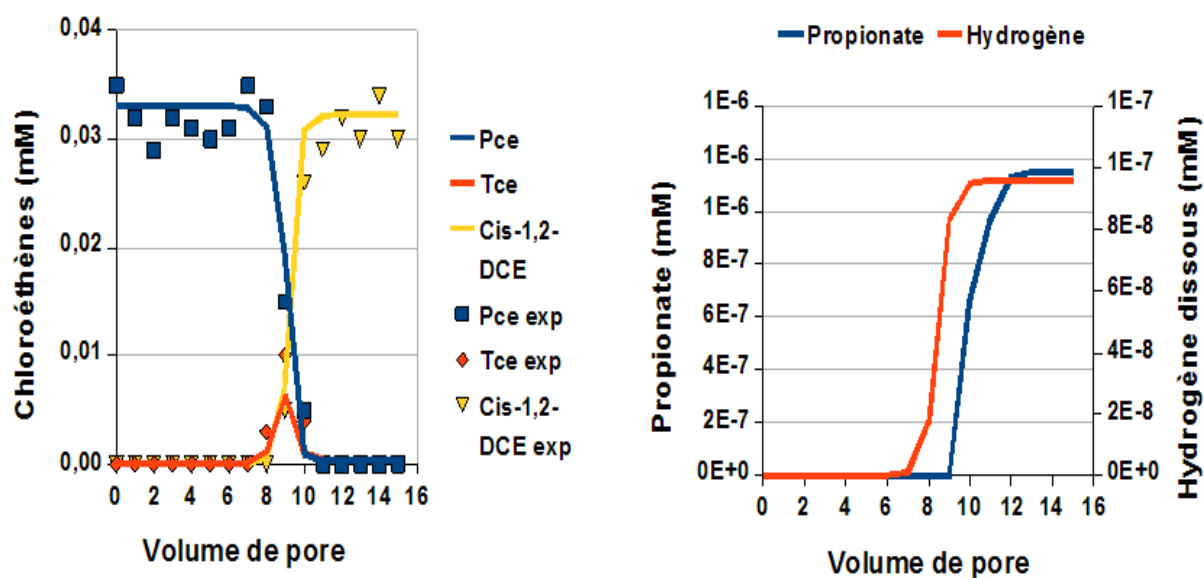


FIGURE 14.4 – Résultats de la modélisation de l'expérience effectuée sans ajout de sulfates

Pour le calage de cette expérience, les constantes de biodégradation reportées sur le tableau 14.6 ont été utilisées.

En comparant les constantes de biodégradation mesurées dans les microcosmes (chapitre III) avec les résultats précédents, nous constatons des écarts significatifs : la biodégradation des chloroéthènes dans la colonne est environ 150 fois plus élevée que dans les expériences en microcosmes. Ces hypothèses

Processus	Constante de biodégradation imposée (h^{-1})	Temps de demi-vie correspondant (heures)
Fermentation de propionate	4,9	0,14
Dégradation du PCE	0,59	1,17
Dégradation du TCE	0,99	0,70

TABLE 14.6 – Paramètres de calage des constantes de dégradation lors de l'expérience réalisée sans sulfates

étaient prévisibles puisque Schaefer *et al.* (2009) ont démontré que les taux de déchloration étaient 200 fois plus importants dans la colonne que dans les réacteurs fermés.

Ces différences peuvent s'expliquer par les interactions et échanges à l'interface solide-liquide, qui sont plus significatives dans des colonnes que dans des microcosmes. Ces derniers sont par ailleurs dépourvus de phase solide, ce qui surestime probablement les constantes de biodégradation à cette échelle.

14.4.2.2 Modélisation de la déchloration réductrice en présence de sulfates

Afin de pouvoir estimer les constantes de biodégradation du premier ordre du PCE et de ses éventuels sous-produits, en présence de sulfates, nous avons incorporé au modèle précédent la réaction de dégradation des sulfates.

D'après le modèle thermodynamique développé au paragraphe 14.2, nous avons imposé une concentration minimale en hydrogène dissous dans le modèle de 0,6 nM, cette valeur doit être atteinte pour que les dégradations du PCE, du TCE et des sulfates puissent se produire. En dessous de ce seuil, les mécanismes évoqués précédemment n'auront pas lieu.

Nous allons distinguer dans cette partie deux aspects :

- l'influence des ions sulfate sur la biodégradation du PCE avec une teneur en propionate imposée,
- l'influence de la quantité de propionate injectée sur la dégradation du PCE avec une concentration fixe en sulfate.

14.4.3 Influence des sulfates à l'échelle colonne

D'après le paragraphe 3.2.2.10 (chapitre 3), les sulfates peuvent avoir une influence significative sur la dégradation des solvants chlorés en milieu anaérobie. Les différentes investigations que nous avons réalisées sur le site montrent que les teneurs en sulfates sont disparates dans le temps et sur le site entier. Nous avons alors choisi d'imposer deux concentrations en sulfates différentes : 0,312 et 0,52 mM, soit

respectivement 30 et 50 mg.L⁻¹.

Afin de considérer notre système comme relativement constant, nous avons imposé une constante de dégradation du propionate identique aux expériences précédentes, soit 4,9 h⁻¹. Les autres constantes de dégradation, respectivement le PCE, le TCE et les sulfates, ont été ajustées afin de caler le modèle avec nos résultats.

La figure 14.5 illustre le calage de ce modèle.

Il est à noter que lors de ces expérimentations, il est difficile de d'estimer une constante de dégradation du TCE, du fait que celui-ci est produit en faibles quantités. De façon assez générale, tous les constantes de dégradation que nous avons estimées sont relativement similaires, le tableau 14.7 illustre ce propos.

Teneur en sulfates	Processus	Constante de biodégradation imposée (h ⁻¹)	Temps de demi-vie correspondant (heures)
30 mg.L ⁻¹	Fermentation de propionate	4,9	0,14
	Dégradation du PCE	0,57	1,22
	Dégradation du TCE	-	-
50 mg.L ⁻¹	Fermentation de propionate	4,9	0,14
	Dégradation du PCE	0,74	0,94
	Dégradation du TCE	-	-

TABLE 14.7 – Paramètres de calage des constantes de dégradation lors de l'expérience réalisée avec 30 et 50 mg.L⁻¹ sulfates

Ces expériences en colonne confirment que la matière organique est limitante, comme cela a été observé dans les microcosmes.

14.5 La modélisation de l'Atténuation Naturelle sur le site d'étude

Cette partie présente, dans un premier temps, une représentation relativement simple des écoulements des eaux souterraines sur le site. Une deuxième partie comprend la démarche employée pour la simulation du transport et en particulier le calage de la dispersivité transversale α_T et des perméabilités. Enfin, la dernière partie comporte la mise en oeuvre du calage progressif des différents panaches de PCE, de TCE, de cis-1,2-DCE et de CV. L'outil de calcul que nous avons employé a été largement décrit dans le paragraphe 6.4.11 du chapitre 6.

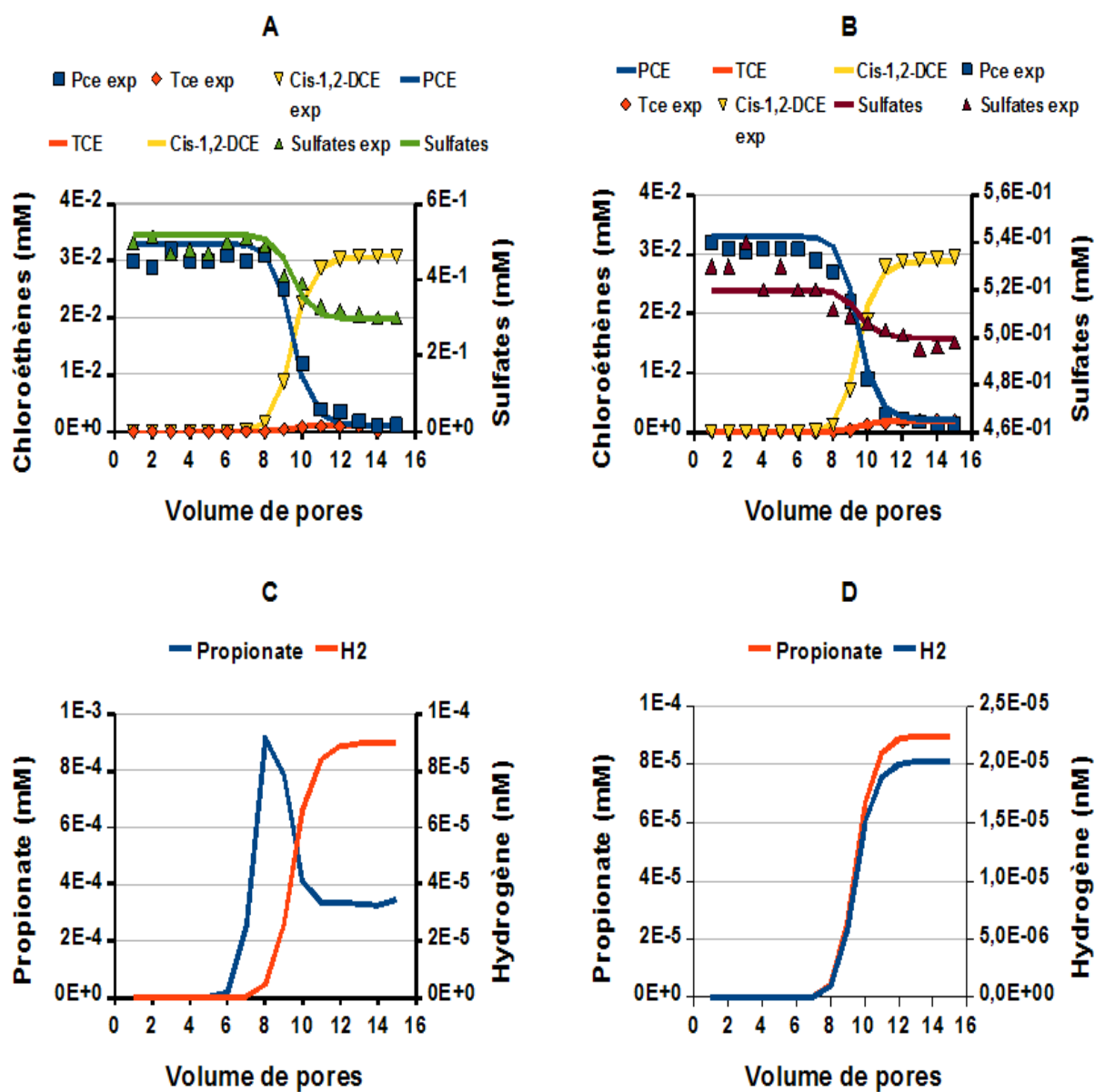


FIGURE 14.5 – Calage du modèle pour les expériences réalisées avec 30 mg.L⁻¹ de sulfates (A et C) et 50 mg.L⁻¹ de sulfates (B et D)

14.5.1 Modélisation de l'écoulement

L'aquifère du site d'étude est constitué de dépôts alluvionnaires grossiers qui sont, dans de nombreuses situations, fortement hétérogènes. L'interprétation des coupes des piézomètres n'a pas permis d'estimer une distribution des types de dépôts dans l'espace. En dépit de la quantité significative des ouvrages, la variabilité semble trop importante.

La carte piézométrique, établie dans le chapitre 13 a mis en évidence une originalité. En effet, les lignes piézométriques sont très espacées sous l'usine et très rapprochées près du lac.

Différentes causes peuvent expliquer ce comportement. En présence de dépôts plus fins, la perméabilité peut être plus faible aux alentours du lac. En revanche, les données sur les piézomètres de cette région ne révèlent pas toutes une faible perméabilité. Une possible recharge de la nappe, très variable dans l'espace, est également possible. De plus, sous le bâtiment principal du site, l'eau ne peut pas s'infiltrer, ce qui n'est pas le cas en dehors de celui-ci.

L'épaisseur des dépôts semble augmenter vers le lac, le flux d'eau remonterait également vers ce lac, dont la profondeur est bien moins élevée que celle de l'aquifère. Aucune mesure ne confirme cette hypothèse ; cependant, ce comportement caractérisant l'écoulement d'une nappe vers un lac ou un rivièrè a déjà été mis en évidence par Domenico (1987). Seule une modélisation 3D du flux d'eau peut simuler cette spécificité. Nous pouvons cependant réaliser une approximation, en diminuant l'épaisseur de l'aquifère vers l'Est, ce qui constituerait l'épaisseur active de l'aquifère.

14.5.2 Les conditions aux limites

Le modèle hydrogéologique a été élaboré à partir du logiciel VisualRFlow, comprenant un module issu de ModFlow2000 pour la simulation de l'hydrodynamique souterraine. Les données piézométriques choisies sont celles de la campagne de suivi de juillet 2008. L'annexe D illustre les différentes valeurs de hauteur piézométrique.

Les potentiels sont imposés à l'Ouest et à l'Est du site ; à l'entrée, la charge est de 2,4 m et à la sortie, celle-ci est de 1 m. Il est à noter qu'aucune charge n'est imposée au Nord et au Sud.

La profondeur du toit de la nappe souterraine a également été modélisée à partir d'interpolations de données forages sous VisualRFlow. La figure 14.6 illustre les différentes profondeurs du toit de la nappe. Les investigations réalisées ont permis de mettre en évidence que l'épaisseur de la zone saturée diminue lorsque nous nous rapprochons du lac.

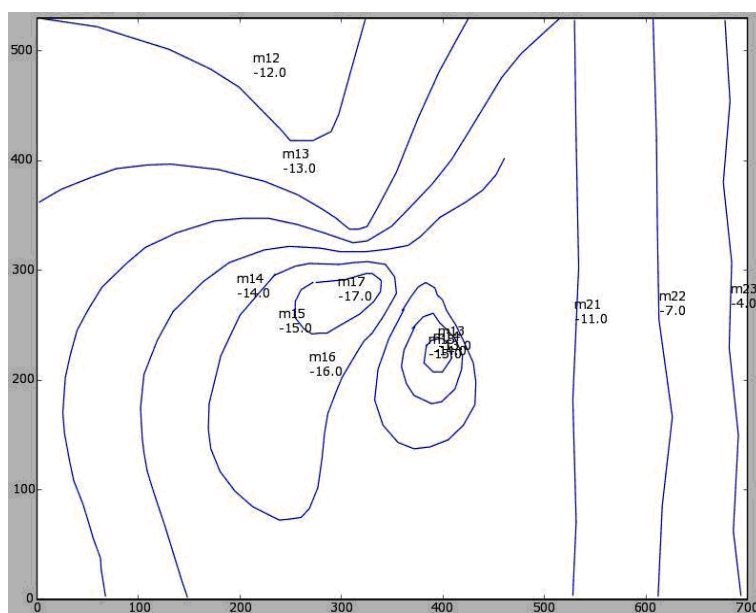


FIGURE 14.6 – Carte du site à l'échelle métrique représentant l'épaisseur de la zone saturée

Afin de pouvoir modéliser les écoulements des eaux souterraines, deux éléments ont été pris en considération :

- une carte piézométrique tracée à la main à partir de la campagne de suivi de juillet 2008,
- la forme du panache de composés organochlorés extrapolé.

La suite de cette manipulation a consisté à construire des zones de perméabilités de valeur définie afin de simuler les écoulements ayant lieu en zone saturée. Les différentes zones de perméabilités sont comprises entre $1,16 \cdot 10^{-4}$ et $8,1 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$. La figure 14.7 expose les différentes zones de perméabilités qui ont été imposées.

14.5.3 Modélisation du transport

Afin de pouvoir modéliser le transport des chloroéthènes sur le site d'étude, nous avons utilisé les données physico-chimiques que nous avons à disposition. Nous avons choisi les piézomètres où les chroniques de concentrations en chloroéthènes étaient les plus fournies.

Généralement, la modélisation du transport est effectuée à l'aide d'un traceur. Néanmoins, le sous-sol du site n'est pas constitué de substances chimiques que nous pouvons assimiler à un traceur. Nous avons alors décidé d'employer la somme molaire des solvants chlorés comme traceur. Cette hypothèse ne peut être utilisée que lorsque la biodégradation du CV est négligeable.

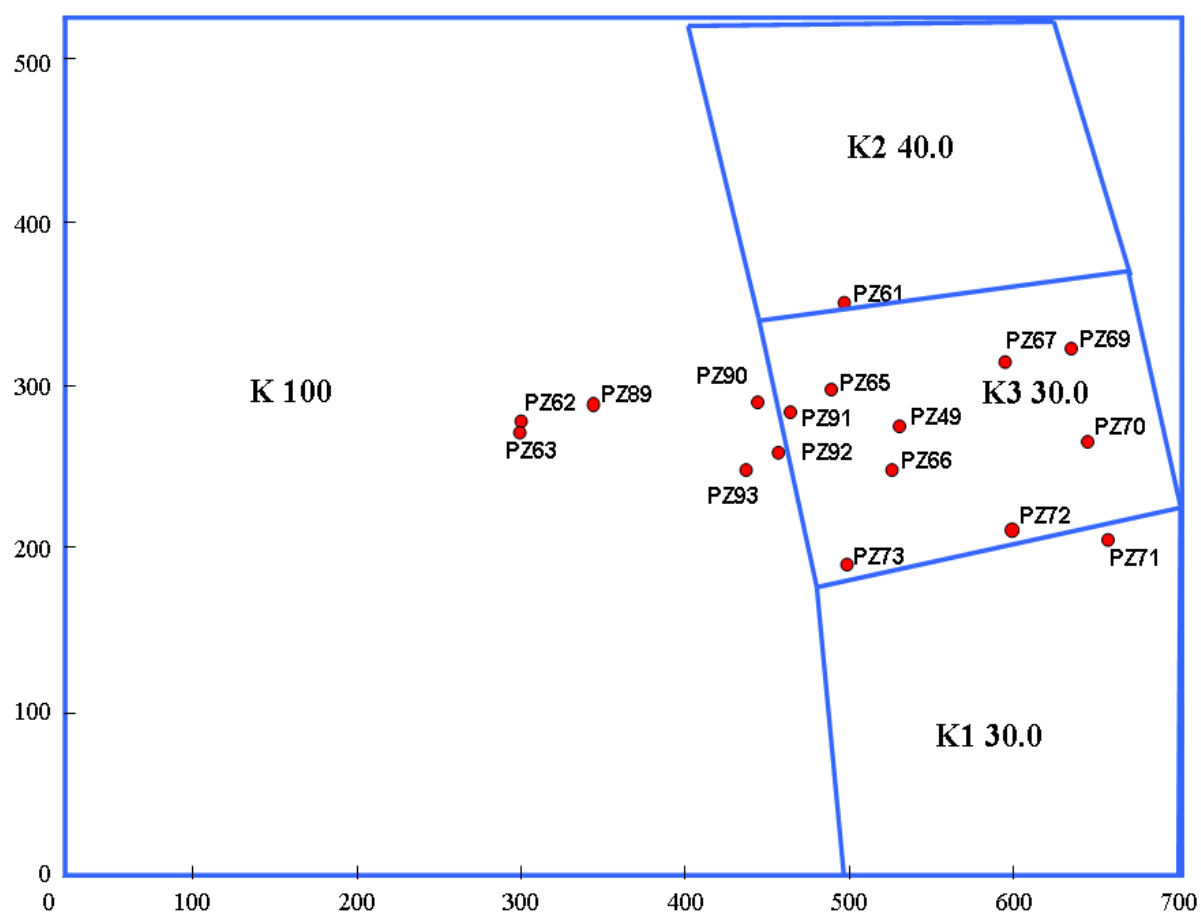


FIGURE 14.7 – Carte à l'échelle métrique représentant les différentes zones de perméabilités insérées pour la seconde simulation de l'écoulement (K en m.an^{-1})

Cependant, d'après la figure 13.22 du chapitre 13, nous avons pu mettre en évidence que sur le piézomètre Pz69, la somme molaire des solvants chlorés était relativement élevée, malgré son éloignement significatif par rapport à la zone source. Cela suppose que la biodégradation du CV est faible à l'échelle du site réel. De plus, les concentrations importantes en cis-1,2-DCE sur un grand nombre d'ouvrages confirment que ce polluant est difficilement transformé en conditions oxygènes. Cette supposition a été démontrée dans plusieurs études (Freedman et Gossett (1989), Tandoi *et al.* (1994)).

L'étude du panache, menée au chapitre 13, a indiqué que la ligne centrale du panache avait tendance à se déplacer au cours du temps. La simulation du transport en régime transitoire est trop complexe quand on cherche à modéliser la biodégradation. La simulation du transport sur le site d'étude a donc été focalisée sur une campagne spécifique.

Les paramètres de calage du modèle de transport 2D évoqués dans le chapitre 13 ont servi de base de travail pour les futures simulations. L'ajustement de la forme du panache a été réalisée essentiellement

avec l'incorporation de zones de perméabilité afin d'obtenir un panache curviligne. Nous avons pu ainsi reproduire le panache en insérant des zones de perméabilités élevées et faibles, comme le montre la figure 14.8.

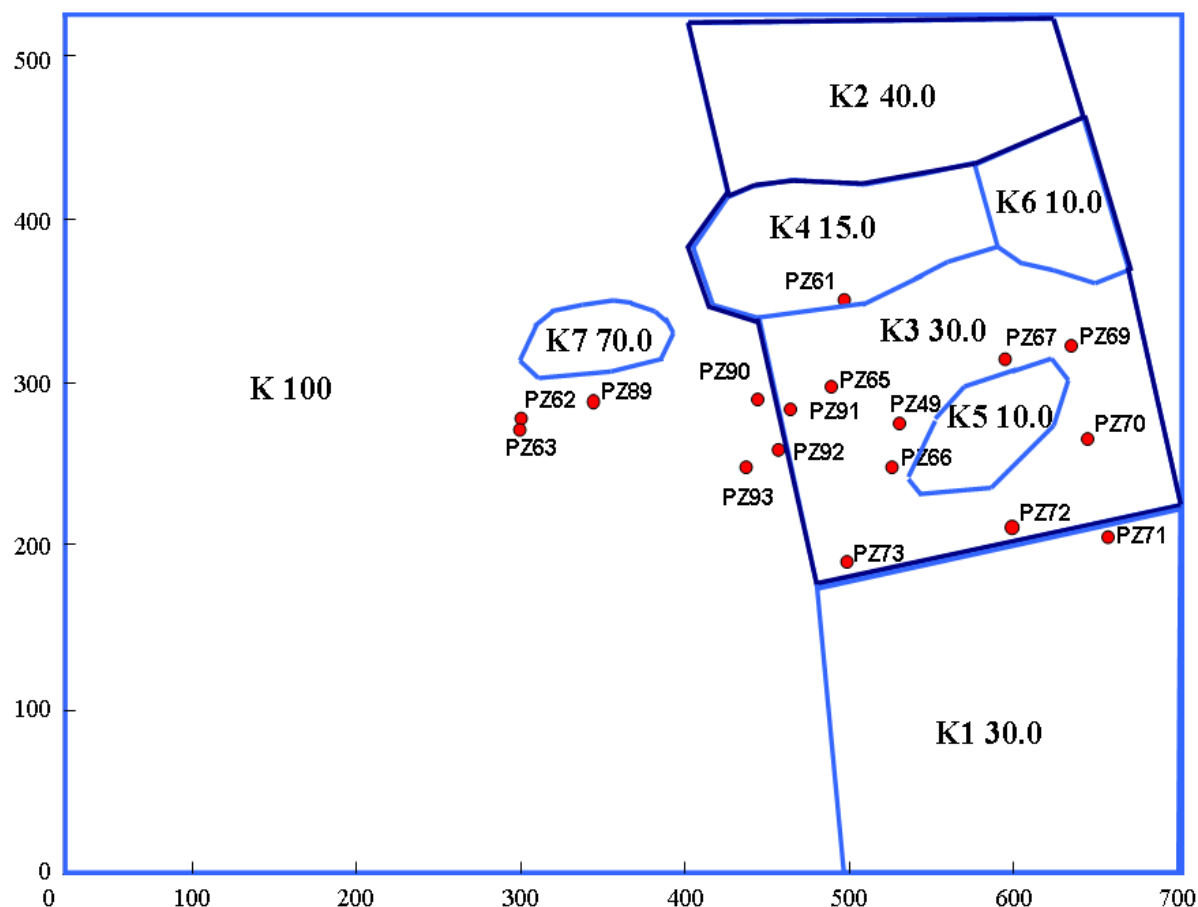


FIGURE 14.8 – Carte à l'échelle métrique représentant les différentes zones de perméabilités insérées pour la première simulation de l'écoulement

Les différentes zones obtenues mettent en évidence de nouvelles régions dont les valeurs de perméabilité sont légèrement différentes de celles qui ont été déterminées auparavant : les formes obtenues sont plus proches de celles de dépôts sédimentaires. Les arrangements ont été réalisés avec le logiciel VisualR-Flow. Ces résultats ont pu être validés en utilisant le code RT3D, ceux-ci ne pouvant être différenciés de VisualRFlow dans de telles conditions.

Dans un modèle en différences finies tel que RT3D, les cellules doivent être petites en raison de la dispersivité transversale utilisée précédemment (0,7 m). En utilisant la méthode TVD (Total Variation Diminishing), nous avons effectué des simulations avec un espacement en y de 2 m.

Le panache construit semble être en adéquation avec les valeurs des concentrations mesurées en PCE.

Au niveau de la zone source, nous avons utilisé les données de concentration moyenne de la source, soit 17 mg.L^{-1} . La largeur de la zone source a été choisie selon la largeur du panache à l'aval hydraulique.

Une incertitude demeure quant à la position du panache vers le Nord. En effet, si le centre du panache était situé plus au Nord, la dispersivité transversale pourrait être plus importante. L'ajustement du panache reste difficile en raison de ses fluctuations latérales, qui ont été mises en évidence dans le chapitre 13.

Les différents tests de sensibilité réalisés (non évoqués ici) ont démontré qu'il était très difficile de caler les dispersivités supérieures à 1 m ou inférieures à 0,3 m ainsi que des largeurs de sources inférieures à 8 m et supérieures à 15-18 m. Cette gamme de variations des paramètres sera donc retenue par la suite malgré ces incertitudes.

En outre, le calage du panache a montré que la dispersivité longitudinale et le facteur de retard n'avaient aucune influence, car celui-ci est stable. Globalement, la modélisation du transport des solvants chlorés sur le site a conduit à utiliser une dispersivité transversale relativement faible. Cela confirme les difficultés dans la localisation précise du panache qui ont été rencontrées sur le site.

14.5.4 Modélisation des réactions de biodégradation

14.5.4.1 Sous VisualRFlow

Les différents suivis physico-chimiques ainsi que les investigations menées dans des microcosmes ont mis en évidence qu'une zone réactive, englobant la zone source, Pz89 voire Pz90, pouvait accueillir un environnement fortement réducteur et approprié à la biodégradation des solvants chlorés. De plus, la prédominance du cis-1,2-DCE sur un grand nombre de points du site prouve que la déchloration réductrice est peu significative, à l'aval hydraulique de Pz90. Par ailleurs, la présence de tous les intermédiaires de dégradation dès la source suggère que les constantes sont élevées dans cette zone.

Les simulations de la biodégradation des solvants chlorés, ayant lieu sur le site, ont été menées en prenant en compte la matière organique comme espèce limitante, comme dans le modèle Phreeqc mentionné en début de chapitre.

Les deux grandeurs à caler dans ce modèle sont :

- la quantité de matière organique,
- les constantes de dégradation du premier ordre de chaque solvant chloré.

Tous ces paramètres seront ajustés progressivement pour chaque espèce, du PCE jusqu'au CV. L'annexe C illustre les différents panaches des différents chloroéthènes simulés avec VisualRFlow.

Les différents panaches modélisés démontrent que la déchloration réductrice des chloroéthènes est faible et que cette biodégradation est plutôt localisée au niveau de la zone source. D'après la modélisation du transport, la dispersivité transversale est faible, ce qui limite les interactions entre les eaux souterraines contaminées et l'eau non contaminée de la nappe. Cela suggère que la matière organique, présente à la source, est biodégradée rapidement ; il est ainsi probable qu'une quantité limitée de donneurs d'électrons est disponible à l'aval de la source. La figure E.5 de l'annexe C illustre cette hypothèse avec les teneurs simulées en hydrogène dissous.

Les teneurs en sulfates sont relativement variables à l'échelle globale du site. Si les concentrations en sulfates doivent être ajustées, cela revient à dire que les conditions fortement réductrices impliquent leur consommation et que les teneurs en matière organique, dans la zone source, doivent être calées selon des valeurs suffisamment faibles. Une telle situation entraîne une zone réactive très restreinte. La figure E.6 de l'annexe C représente la carte simulée sur laquelle figure le panache de sulfates.

La modélisation de la biodégradation est une opération délicate du fait de la grande variabilité spatiale et temporelle des teneurs en solvants chlorés. D'autres incertitudes demeurent, en particulier, sur la zone située entre Pz90 et Pz65, montrant des variations temporelles et spatiales marquées.

Globalement, les constantes de biodégradation que nous avons estimées à partir du modèle VisualRFlow sont à prendre avec précaution car elles sont soumises à des incertitudes assez fortes et particulièrement dans une zone réactive relativement restreinte.

Le tableau 14.8 illustre les constantes de biodégradation qui ont été ajustées à l'échelle réelle.

Processus	Constante de dégradation (j^{-1})
PCE \rightarrow TCE	0,12
TCE \rightarrow DCE	2,00
DCE \rightarrow CV	0,05

TABLE 14.8 – Valeurs des constantes de dégradation du premier ordre estimées à l'échelle réelle avec VisualRFlow

Nous constatons que les constantes de dégradation estimées par modélisation sont bien plus faibles que celles mesurées en laboratoire. L'écart est particulièrement significatif entre la colonne et le site réel. Ces différences peuvent s'expliquer par les incertitudes qui dominent, à propos de la modélisation de la

biodégradation. En effet, Les variabilités spatiales et temporelles des concentrations en solvants chlorés justifient la difficulté de la modélisation de la biodégradation.

14.5.4.2 Sous Pht3d

Tous les panaches modélisés sous Pht3d sont reportés dans l'Annexe A.

Le modèle Pht3d nécessite une première étape de calage simultané de toutes les constantes de dégradation avec le modèle géochimique Phreeqc-2.0 (cf paragraphe 6.4.10 du chapitre 6). Des difficultés apparaissent particulièrement pour l'ajustement de la constante de dégradation de la matière organique pour la génération d'hydrogène. Nous avons alors choisi l'injection directe d'hydrogène dans le modèle. Il est à noter que la cinétique de fermentation de matière organique ne limite pas les cinétiques de transformation des solvants chlorés ; ainsi, l'injection d'hydrogène n'est pas trop contraignante, au lieu d'introduire de la matière organique, car nous tenons bien compte du nombre d'électrons impliqués dans les réactions.

Des différences importantes entre VisualRFlow et Pht3d sont à considérer. En effet, les biodégradations des sulfates et des solvants chlorés sont simultanées selon les lois cinétiques utilisées. Or, dans VisualRFlow, la réduction des sulfates est instantanée, avant d'observer la biodégradation des solvants chlorés.

Il s'avère que les panaches modélisés sous Pht3d sont un peu plus larges que ceux réalisés avec VisualRFlow, et ce, pour la même dispersivité transversale. Cela peut éventuellement s'expliquer par une sous-estimation de la dispersivité avec une solution semi-analytique, comme celle de VisualRFlow.

Les panaches d'oxygène dissous sont à peu près comparables avec les deux modèles. La zone anoxique serait plus petite sur Pht3d.

En revanche, la répartition spatiale des sulfates semble très différente. Avec Pht3d, nous observons un abaissement de la teneur en sulfates dans la zone proche de Pz90 mais globalement, ces concentrations sont plus élevées que sur VisualRFlow. Dans ce cas, il est difficile d'opter pour l'un des deux modèles. D'après les suivis physico-chimiques du site, le panache le plus adapté serait celui construit avec VisualRFlow, notamment dans la zone source où les sulfates ne sont pas détectés. Les données physico-chimiques sont à prendre avec précaution, en raison du faible réseau de puits dans cette zone. Une quantité plus importante de données serait intéressante, cela pourrait être un facteur discriminant des deux modèles.

Réaction	Constantes du premier ordre (an^{-1})
PCE \rightarrow TCE	3,03
TCE \rightarrow DCE	2,6
DCE \rightarrow CV	1,73

TABLE 14.9 – Constantes de dégradation des solvants chlorés ajustées avec Pht3d

Les panaches des composés organochlorés dissous sont similaires car les constantes de dégradation ont été ajustées afin que ceux-ci soient les plus proches possibles des données de la campagne de mars 2008. Le tableau 14.9 évoque les constantes de dégradation calées avec le modèle Pht3d.

Des différences notables sont constatées à propos des constantes de dégradation. Avec Pht3d, la zone réactive, c'est-à-dire la région où la biodégradation des solvants chlorés est considérée comme significative, est 5 à 10 fois plus importante que celle obtenue avec VisualRFlow. Par conséquent, l'ajustement des constantes est bien plus fiable. Encore une fois, il est difficile de privilégier les résultats de VisualRFlow ou de Pht3d, en raison du nombre limité de mesures.

Globalement, nous nous devons de prendre ces simulations avec précaution. Au laboratoire, la biodégradation complète du PCE a été mise en évidence, uniquement avec un ajout de propionate, en absence de phase solide. Les expérimentations à l'échelle colonne ont montré que la biodégradation du PCE s'arrêtait au cis-1,2-DCE, probablement causée par des ajouts trop faibles de propionate. Sur le terrain, la zone source doit probablement être le siège d'une activité bactérienne anaérobie intense, la présence de sous-produits de dégradation, comme le cis-1,2-DCE ou le CV, le confirme. Le modèle a toutefois été simplifié car nous supposons une dégradation complète de la matière organique en hydrogène. Dans la réalité, d'autres sous-produits sont générés (cf chapitre 3).

Finalement, l'environnement étudié est hétérogène, les différentes mesures collectées doivent probablement résulter d'interactions entre des zones fortement réductrices où la biodégradation est rapide et d'autres régions où celle-ci est bien plus faible. Les difficultés de calage ont également été avérées en raison du caractère permanent de la longueur du panache. Les constantes de dégradation auraient pu être ajustées plus précisément si la taille du panache évoluait dans le temps. Il est à noter que les procédures de calage avec Pht3d sont moins précises en raison du temps de calcul, bien plus important que sur VisualRFlow, et donc il n'est pas possible de tester toutes les solutions envisageables.

Quatrième partie

Discussion

Originalités et limites des approches proposées

Les microcosmes

L'étude de la biodégradation à l'échelle d'un réacteur fermé est intéressante en terme de facilité de mise en oeuvre pour son coût très réduit. De plus, cela permet de quantifier, très localement, les processus de biodégradation.

La culture KB-1 possède des caractéristiques intéressantes, notamment sur sa capacité à accélérer la biodégradation des solvants chlorés. Cependant, les différentes expérimentations que nous avons menées, avec plusieurs donneurs d'électrons différents, ont révélé des comportements contradictoires. En effet, l'étude de Duhamel *et al.* (2002) a montré que le méthanol et l'éthanol pouvaient être utilisés pour favoriser la déchloration réductrice des chloroéthènes. Ces résultats sont contraires à ceux que nous avons observé. Néanmoins, les conditions physico-chimiques appliquées dans nos réacteurs étaient différentes de celles de Duhamel *et al.* (2002). Cela confirme que des consortiums bactériens comme KB-1 sont difficiles à cultiver aussi bien en laboratoire que sur un site réel. De plus, une caractérisation de ces consortia par biologie moléculaire serait souhaitable et nous permettrait d'obtenir des informations sur la viabilité de ces espèces.

L'autre approche, menée à l'échelle microcosme, s'est focalisée sur quatre points situés dans des zones où l'on soupçonnait fortement une activité déchloratrice significative. Les suivis des concentrations en solvants chlorés et en paramètres physico-chimiques ont révélé des comportements hétérogènes à l'échelle globale du site. Sur Pz62, la biodégradation des solvants chlorés n'a pas été observée alors que dans deux autres réacteurs (Pz90 et Pz65), la conversion complète de ces substances a été confirmée uniquement lors de l'ajout de matière organique biodégradable. Cela implique probablement que la croissance de la population bactérienne indigène du site soit principalement limitée par la quantité de matière organique. En outre, il convient de rappeler que les expériences en microcosme, conduites avec des eaux souterraines provenant de la source (Pz62), sont également à prendre avec précaution puisque cette zone est constituée d'un mélange aqueux et huileux. Des contraintes de représentativité des manipulations peuvent alors apparaître. Ainsi, dans ce cas de figure, le microcosme peut atteindre ses limites d'utilisation.

En revanche, la mise en évidence de la biodégradation des solvants chlorés sur cette échelle est intéressante. Cela peut nous fournir des informations importantes :

- sur les facteurs limitant la déchloration réductrice,

- sur les ordres de grandeur des constantes de biodégradation, qui nous apportent des éclaircissements plus importants que les valeurs des constantes.

La colonne

Les expériences de biodégradation menées à l'échelle colonne ont confirmé que la déchloration réductrice était plus rapide à cette échelle que dans les réacteurs fermés. Différents facteurs peuvent justifier cette hypothèse.

En effet, dans les microcosmes avec du matériel issu du site d'étude, aucune phase solide n'a été ajoutée, pour des raisons d'ordre technique. Or, la matrice solide de l'aquifère doit probablement jouer un rôle significatif sur la biodégradation des solvants chlorés, en particulier de par sa composition chimique et la présence éventuelle de biofilms à sa surface. Le dispositif en colonne permet de reproduire ces phénomènes.

Une colonne de laboratoire est un système dynamique qui est régi par un écoulement. Les échanges entre les diverses espèces impliquées dans la biodégradation en sont alors facilités : c'est le cas des substrats, des polluants et des micro-organismes constituant la population bactérienne. A l'inverse, un microcosme est une représentation statique où une agitation n'a pas été appliquée.

Le ratio entre la quantité de micro-organismes et le volume d'eau est également un point important ; notamment, sa valeur est différente suivant que nous étudions la biodégradation dans un microcosme ou dans une colonne.

La colonne est un dispositif alimenté en permanence par de l'eau, ce qui engage un volume conséquent en prenant en compte les durées des expériences. A l'inverse, le volume d'eau dans un microcosme est fixe initialement ; celui-ci diminue légèrement avec le temps en raison des prélèvements d'eaux réalisés. Ainsi, le ratio Bactéries/Volume d'eau est finalement très faible pour la colonne et bien plus élevé pour un microcosme. Ce dernier est une échelle d'observation relativement simple alors qu'une colonne est un système biologique sol-eau soumis à des hétérogénéités. De plus, la biodégradation des solvants chlorés comme le PCE est effective dans des environnements anaérobies spécifiques. Ces conditions sont très difficiles à reproduire en laboratoire.

D'après la littérature, il est fréquent d'observer des conditions de biodégradation différentes sur toute la longueur d'une colonne de laboratoire. En effet, Azizian *et al.* (2008) ont démontré que le taux de biodégradation du PCE était plus élevé dans les 5 premiers centimètres de leur colonne ; en sortie de colonne, ce taux était 10 fois moins élevé que celle de l'entrée. Ces caractéristiques peuvent, dans certains cas, accélérer les cinétiques de biodégradation : la transformation du PCE se produit, par exemple,

dans les premiers centimètres de la colonne, puis dans le reste du dispositif, les autres sous-produits se biodégradent. Les expériences que nous avons menées dans la colonne de laboratoire confirment que cela n'est pas si facile.

En effet, d'une part, un temps suffisamment important est nécessaire afin que les micro-organismes s'adaptent à leur nouvel environnement. Cette étape est nécessaire afin que les micro-organismes se multiplient. D'autre part, des facteurs physico-chimiques interviennent, dont la nature et la quantité de matière organique. Nous avons pu ainsi montrer que le propionate était capable de soutenir la déchloration réductrice des chloroéthènes dans des réacteurs fermés. Cependant, nous n'avons pas été en mesure d'observer les mêmes résultats dans la colonne.

Le terrain

Ce travail a montré l'exemplarité d'une pollution à l'échelle réelle. En effet, le site que nous avons étudié est très spécifique et particulièrement défini par ses écoulements très rapides. Cette caractéristique peut être mise en relation avec la biodégradation qui s'avère rapide. En effet, les différentes chroniques de suivi des piézomètres proches de la zone source de pollution mettent en évidence des teneurs importantes en CV.

L'originalité de notre démarche a consisté à justifier l'origine des fluctuations de concentrations en solvants chlorés sur le site en utilisant les variations temporelles de l'orientation du panache. Globalement, plus nous nous éloignons de la zone source, plus les teneurs molaires en solvants chlorés ont tendance à diminuer. La réduction des concentrations en solvants chlorés est en fait le résultat de processus physiques et notamment des mécanismes de dispersion et de dilution, suite aux écoulements préférentiels des eaux souterraines et aux précipitations. De plus, des quantités importantes de sous-produits de biodégradation ont été mises en évidence, ce qui confirme que la déchloration réductrice est effective sur le site. Cependant, cette biodégradation reste relativement locale. Cette hypothèse est confirmée par les suivis physico-chimiques. Ainsi, nous avons pu justifier l'orientation du panache par le fait que plus le point étudié est éloigné de la source de pollution, plus la diminution du flux de pollution est significative. Ces deux facteurs nous ont permis, par la suite, d'estimer les lignes centrales du panache à différentes dates et de déterminer si celles-ci variaient ou non. Ces lignes centrales sont finalement une approximation des centres du panache pour une position longitudinale donnée par rapport à la zone source. La détermination de ces lignes nous a fourni d'autres éléments de réponse quant au comportement des solvants chlorés sur le site. En effet, certains points du site ont été exclus des lignes centrales, en raison de leurs éloignements très importants. Les suivis de ces différents points avaient pourtant démontré la pré-

sence de teneurs non négligeables en solvants chlorés. Cette indication laisserait alors supposer qu'une autre source de pollution en solvants chlorés serait présente sur le site. Des investigations complémentaires sur d'autres piézomètres permettraient de valider cette hypothèse.

Les différentes suppositions que nous avons formulées dans ce paragraphe restent cependant uniques et propres au site, dont les particularités, comme les écoulements rapides des eaux souterraines, sont spécifiques. La démarche proposée démontre que des difficultés résident dans l'interprétation des variations de concentration. La réalisation d'un modèle précis n'est donc pas possible. En revanche, certaines valeurs limites peuvent être ajustées.

La modélisation des résultats acquis sur différentes échelles d'observation

Le modèle élaboré pour l'étude de l'échelle réelle permet de développer une approche de changement d'échelle. Lors d'une étude à diverses échelles d'observation, il convient d'accorder une attention particulière aux conditions redox. En effet, nous avons pu nous rendre compte que les conditions redox étaient très variables suivant l'échelle considérée.

Un microcosme est un dispositif relativement simplifié et statique, c'est-à-dire que l'environnement redox est relativement constant dans le procédé entier. En revanche, avec une échelle plus complexe comme la colonne de laboratoire, les conditions redox peuvent être hétérogènes. Une telle installation implique généralement des écoulements préférentiels dans le milieu poreux et donc un mélange perturbé entre les organismes vivants et les substrats. Cela peut entraîner des conditions redox très locales, même sur une échelle relativement réduite comme une colonne de laboratoire. Enfin, le site réel constitue un environnement très hétérogène, où fréquemment plusieurs environnements redox peuvent être mis en évidence, comme des zones anaérobies ou aérobies sur notre site d'étude.

Les éléments du modèle pour simuler les conditions biogéochimiques dans la zone saturée ont donc dû être choisis judicieusement. Plusieurs codes de calcul sont inadaptés au contexte de ce travail car ceux-ci établissent des conditions redox permanentes sur chaque zone. Le modèle RT3D fait partie de ces codes ; il est difficile à utiliser dans ce contexte, ne connaissant pas la position de la zone réactive.

Les différentes simulations que nous avons réalisées révèlent que les constantes de dégradation du premier ordre à l'échelle réelle semblent être du même ordre de grandeur que celles des microcosmes. Ces constantes sont cependant plus élevées à l'échelle colonne. Plusieurs explications peuvent justifier ces suppositions. Malgré les écoulements préférentiels que l'on peut rencontrer dans une colonne de laboratoire, les interactions entre les différentes espèces, notamment les substrats, les polluants et les micro-organismes, sont bien plus élevées qu'à l'échelle réelle, où la répartition spatiale des espèces chimiques

en fonction du temps est très variable.

Les comparaisons entre les constantes de dégradation mesurées dans ce travail et celles de la littérature sont difficiles, du fait de la diversité des sites étudiés et des conditions biogéochimiques dans lesquelles ces valeurs sont déterminées. De plus, les valeurs de constantes de dégradation estimées à l'échelle réelle sont, pour la plupart, issues d'expériences de biostimulation. Néanmoins, les valeurs de la littérature (de 0,3 à 2 nM) semblent comparables à celles que nous avons calculées, soit 0,6 nM (cf tableaux 4.1 et 4.2 du chapitre 4).

L'étude du site a également révélé le caractère local de la biodégradation des solvants chlorés. Les différentes chroniques de concentrations en solvants chlorés démontrent que plusieurs points paraissent susceptibles d'accueillir une activité déchloratrice lors de l'ajout de propionate ; c'est le cas de Pz62, Pz89, Pz90 et Pz65. Les microcosmes ont également mis en évidence qu'au niveau des points Pz90 et Pz65, la population bactérienne présente dans les eaux souterraines prélevées était capable d'assurer la déchloration réductrice complète du PCE jusqu'à l'Éthylène. La modélisation semi-analytique avec VisualRFlow, complétée par une modélisation détaillée avec le logiciel PHT3D, a permis de délimiter une zone réactive, particulièrement centrée sur la zone source, Pz89 et Pz90. La comparaison de la superficie de cette zone réactive avec la taille totale de la surface polluée suggère que :

- une zone très locale accueille un environnement anaérobie et une population bactérienne, capable de biodégrader les composés organochlorés dissous,
- à l'aval hydraulique de la zone réactive, la région restante soit essentiellement caractérisée par des mécanismes de transport qui ne sont vraisemblablement pas accompagnés par de la biodégradation.

A partir des expérimentations effectuées à l'échelle microcosme, nous avons pu mettre en évidence une activité bactérienne importante uniquement lorsque ces dispositifs ont été enrichis en matière organique. La biodégradation des sulfates paraît être le mécanisme redox prépondérant sur les quatre points que nous avons étudiés. Un manque de bactéries ne semble donc pas être un facteur limitant la biodégradation des chloroéthènes sur le site. De plus, une absence de matière organique fermentable serait une autre cause des accumulations de sous-produits de biodégradation du PCE sur le site. Seules des expérimentations en microcosmes ont permis de répondre à ces interrogations.

Méthodologie d'approche de l'Atténuation Naturelle au vu de l'étude du site

La démarche américaine, pionnière pour la caractérisation de l'Atténuation Naturelle sur des sites contaminés, nécessite la mise en oeuvre d'un grand nombre d'expérimentations et de mesures. Le protocole technique de l'US-EPA (US-EPA (1998)) stipule qu'une caractérisation très approfondie du site d'étude doit être menée. Les points suivants synthétisent les différentes investigations à réaliser pour l'acceptation de l'Atténuation Naturelle sur un site contaminé par des hydrocarbures pétroliers ou des solvants chlorés aux Etats-Unis :

- l'analyse complète des eaux souterraines : polluants dissous, accepteurs d'électrons, paramètres physico-chimiques (pH, Eh, Conductivité, Température), hydrogène dissous,
- l'estimation des paramètres de l'aquifère : la perméabilité, le gradient hydraulique, les processus entraînant la réduction de la masse de pollution : la dilution, la sorption et la dispersion,
- la démonstration de l'activité biologique déchloratrice au sein de l'aquifère : préparations microcosmes à partir de matériel géologique et d'eaux souterraines du site (application sur des sites mal connus ou présentant peu de données).
- la modélisation de l'écoulement, du transport et de la biodégradation des polluants.

Les différentes investigations citées dans le paragraphe précédent confirment la nécessité d'une caractérisation extrêmement détaillée du site.

A partir des données, des interprétations et des hypothèses formulées dans ce travail, l'Atténuation Naturelle ne semble pas une stratégie adaptée à notre site d'étude. En effet, le panache de composés organochlorés est stable et les accumulations de sous-produits de dégradation, tels que le cis-1,2-DCE et le CV, sont significatives. De plus, plusieurs zones protégées sont localisées au voisinage proche du site ; les autorités de l'Etat les considèrent donc comme des cibles à préserver durablement.

De plus, nous avons pu mettre en évidence qu'une zone réactive anaérobie où la déchloration réductrice paraît effective était présente. Cette région est cependant minime par rapport à la superficie totale du secteur contaminé. En outre, à l'aval hydraulique de la zone anaérobie, la biodégradation des solvants chlorés est inexistante en raison d'un environnement plutôt aérobie, qui est incompatible avec l'Atténuation Naturelle.

Cette constatation peut s'appliquer à l'ensemble des sites présentant des teneurs significatives en PCE et un potentiel d'oxydo-réduction positif dans la même zone, l'Atténuation Naturelle n'est pas une stratégie adéquate. En effet, des composés organochlorés halogénés très substitués sont considérés comme

très stables dans des environnements oxiques (Abe *et al.* (2009)).

D'autres situations de pollution peuvent être sujettes à discussion, en particulier lorsque des sous-produits de biodégradation du PCE, comme le cis-1,2-DCE et le CV, s'accumulent dans un environnement aérobie. Ce cas est difficile à étudier. En effet, ces deux composés peuvent être transformés par oxydation aérobie (Wiedemeier *et al.* (1999)). Cela semble pratiquement inexistant sur le site d'étude et très rarement constaté à l'échelle du panache sur d'autres sites (Hunkeler *et al.* (2002))

Globalement, afin de pouvoir mettre en évidence une évolution de la longueur du panache, cela impose de mettre en place un plan de surveillance suffisamment long pour avoir un suivi suffisamment représentatif. La connaissance de l'état du panache, notamment si celui-ci s'étend ou se réduit ou s'il reste stable, est importante pour caractériser l'Atténuation Naturelle. Lorsque le panache s'étire, il est évident que l'Atténuation Naturelle n'est pas une stratégie appropriée alors que si la contamination déclinait, l'A.N. pourrait éventuellement être employée, mais cela nécessite des investigations détaillées. Cependant, ces situations ne sont pas les plus courantes ; fréquemment, ce sont plutôt les tendances irrégulières qui prédominent, comme nous avons pu le remarquer sur notre site d'étude. En effet, quels que soient les points étudiés et les dates de campagnes de suivi, les teneurs en polluants fluctuent significativement.

Lorsqu'aucune tendance générale n'est décelée, il est habituel de remarquer que la matière organique biodégradable dissoute diminue dans des zones très proches de la zone source. A l'aval hydraulique de celle-ci, cela entraîne une réduction du potentiel de biodégradation. Dans ce genre de situation, il est nécessaire de mettre en évidence les zones susceptibles d'accueillir une activité biologique de déchloration incontestable. Les microcosmes constituent des dispositifs appropriés pour la découverte de ces régions, comme nous l'avons démontré précédemment.

Du fait des hétérogénéités présentes à l'échelle réelle, l'outil de calcul est indispensable. Celui-ci doit être suffisamment minutieux sur trois points principaux : l'hydrodynamique, le transport et la biodégradation. Nous insistons plus particulièrement sur les réactions biochimiques. Aussi bien à travers l'état de l'art et les expériences effectuées à différentes échelles d'observation, nous avons pu démontrer, dans ce travail, que les conditions biogéochimiques nécessaires à l'occurrence de la déchloration réductrice directe anaérobie sont très complexes et difficiles à reproduire en laboratoire. Notamment, il est important de prendre en considération trois maillons centraux dans la déchloration réductrice :

- les donneurs d'électrons qui fournissent l'hydrogène nécessaire,
- les accepteurs d'électrons et spécifiquement leur dégradation séquentielle,
- les chloroéthènes.

De plus, le calage du modèle doit être effectué avec soin et les données disponibles doivent être judicieu-

sement choisies et interprétées. Si cette représentation mathématique semble conforme sur une durée de 3 ans et que la plupart des données ont pu être reproduites, alors l'Atténuation Naturelle pourrait éventuellement être adoptée comme stratégie de gestion.

D'après l'exemple traité dans ce travail, l'outil de modélisation n'est pas à même de reproduire de façon correcte les données mesurées. Néanmoins, cela permet d'établir des tendances générales intéressantes pour la compréhension des mécanismes ayant lieu sur le site. Les prédictions restent encore peu fiables. Afin de pouvoir démontrer que l'Atténuation Naturelle pourrait constituer un plan de gestion approprié, sur un site présentant des variations de concentration similaires, des mesures complémentaires seraient nécessaires. Cela comprend une meilleure caractérisation, impliquant l'installation d'autres puits de surveillance ainsi que d'autres techniques prometteuses telles que les mesures isotopiques du carbone, les outils de la biologie moléculaire ou l'étude de profils verticaux dans plusieurs piézomètres.

Conclusion

Ce travail de recherche a porté sur une problématique actuelle importante : la contamination des eaux souterraines et des sols par des COHV (Composés Organiques Halogénés Volatils). De nouvelles stratégies de remédiation de sites pollués ont émergé ces dernières années. Parmi elles, l'Atténuation Naturelle est une approche prometteuse, en particulier de par son coût économiquement avantageux.

Sa caractérisation est une opération délicate à mettre en oeuvre, du fait de la grande diversité de mécanismes physiques, chimiques et biologiques impliqués. Parmi tous ces processus, la déchloration réductrice anaérobie directe est considérée comme le mécanisme majeur de dégradation (Aulenta *et al.* (2006)).

Afin de pouvoir évaluer l'Atténuation Naturelle sur un site contaminé, un très grand nombre d'expérimentations et de mesures semblent nécessaires (US-EPA (1998)). L'objectif de ce travail a été d'étudier la biodégradation à différentes échelles d'observation : en laboratoire et sur site réel, afin d'estimer si ces dispositifs expérimentaux fournissaient des informations supplémentaires destinées à une meilleure caractérisation de l'Atténuation Naturelle sur un site donné.

L'étude effectuée a porté sur une pollution des eaux souterraines et des sols par des solvants chlorés sur un site industriel encore en activité. Différentes investigations ont été menées sur trois échelles d'observation différentes : le microcosme, la colonne et le site réel.

Les principaux résultats découlant de cette approche multi-échelles sont les suivants :

- Les microcosmes :

1- Les études de la population bactérienne KB-1 et du consortium bactérien indigène du site d'étude ont démontré que leurs conditions de croissance sont difficiles à mettre en oeuvre en laboratoire. Il est alors probable que la biodégradation soit effective sur le terrain mais que celle-ci ne puisse être reproduite dans des microcosmes. L'utilisation d'une population bactérienne connue pour sa capacité à dégrader les solvants chlorés (KB-1) permet de valider les conditions expérimentales utilisées dans les microcosmes.

2- La déchloration réductrice complète du PCE jusqu'à l'éthylène a été confirmée sur deux points du site d'étude. Ces processus ont uniquement été observés suite à un ajout de propionate comme donneur d'électrons. Cela suggère que la biodégradation du PCE est probablement limitée par un donneur d'électrons.

3- Les expérimentations fournissent des éléments importants sur les processus biochimiques, et en particulier sur l'existence de facteurs limitants. Ainsi, le type de matière organique joue donc un rôle fondamental sur la compétition pour la biodégradation des solvants chlorés et la méthanogénèse. Ces informations sont utiles pour la caractérisation des processus régissant l'Atténuation Naturelle.

- La colonne :

1- A l'échelle colonne, les constantes de dégradation des solvants chlorés, déterminées par ajustement d'un modèle géochimique réalisé sous Phreeqc, s'avèrent environ 150 fois plus élevées que celles mesurées dans les microcosmes. Ces écarts peuvent être dus notamment aux interactions et échanges bien plus significatifs dans la colonne de laboratoire en raison des écoulements appliqués.

2- L'injection de sulfates, à une concentration proche des valeurs les plus élevées mesurées sur le site, ne paraît pas troubler la biodégradation du PCE jusqu'au cis-1,2-DCE. De plus, les mécanismes de biotransformation des sulfates et du PCE semblent être simultanés ; la constante de dégradation des sulfates étant bien plus faible que celles des solvants chlorés.

3- L'injection de propionate à 50 mg/L est insuffisante pour favoriser la déchloration réductrice complète du PCE en éthylène. L'accumulation de cis-1,2-DCE est par ailleurs prédominante sur toutes les expériences menées dans la colonne. L'ajout de quantités plus élevées de propionate de sodium pourrait éventuellement favoriser la génération de quantités d'hydrogène suffisamment élevées pour favoriser la dégradation du cis-1,2-DCE en éthylène.

4- Cette échelle est difficile à mettre en oeuvre et longue à installer, en particulier dans le contexte anaérobie. C'est un système nécessitant une surveillance minutieuse mais restant tout de même bien plus proche des conditions réelles qu'un microcosme.

- Le terrain :

1 Les interprétations des campagnes de suivi physico-chimique des eaux souterraines contaminées ont révélé la présence de sous-produits de dégradation de PCE et notamment du cis-1,2-DCE et du CV.

2- La modélisation approximative du transport des solvants chlorés, à partir de la solution analytique de Domenico (1987) a montré que le panache de contamination présentait des fluctuations latérales impor-

tantes, justifiant les variations de concentration observées sur le site.

3- Ces simulations laissent par ailleurs suggérer la présence d'une autre source de contamination en solvants chlorés. Un autre panache a pu se former au sud du panache principal.

4- Les différentes mesures *in situ* que nous avons développées ne se sont pas révélées fructueuses. Divers problèmes techniques, des conditions météorologiques variables ainsi qu'un environnement géochimique incertain ont contribué à l'échec de ces manipulations. Cela implique que la biostimulation *in situ* nécessite des précautions particulières liées aux écoulements rapides sur ce site.

- La modélisation

1- La modélisation semi-analytique 2D de l'hydrodynamique souterraine et du transport, avec VisualR-Flow, a conduit à l'ajustement d'une dispersivité transversale faible. Ainsi, le panache de pollution organochlorée est peu large et s'écoule rapidement.

2- L'ajustement des concentrations en solvants chlorés a été compliqué, du fait des fortes variabilités temporelles et spatiales mesurées sur le site.

3- La zone réactive modélisée, c'est-à-dire la région où la biodégradation est considérée comme significative, est relativement réduite. Des incertitudes planent quant à la validité de cette zone, notamment en raison de la quantité limitée de forages à l'aval de la source et de la difficulté à caractériser précisément les conditions géochimiques en présence d'une phase flottante.

4- Les constantes de dégradation du premier ordre de chaque solvant chloré, ajustées avec le modèle, semblent bien inférieures à celles qui ont été mesurées dans la colonne et dans les microcosmes, bien qu'elles soient élevées pour un site réel. Les constantes sont soumises aux mêmes incertitudes que celles sur la taille de la zone réactive.

L'Atténuation Naturelle est une stratégie effectivement intéressante ; cependant, dans un grand nombre de cas, celle-ci est difficile à appliquer. L'exemple du site d'étude a confirmé l'existence d'une zone de dégradation relativement réduite. Ainsi, l'application de cette stratégie sur la superficie totale de la zone contaminée n'est pas raisonnable. Des conditions redox fortement réductrices sont nécessaires à l'aval hydraulique de la zone source.

Nous n'écartons pas l'application de l'Atténuation Naturelle sur ce site mais uniquement au niveau de la zone réactive. Des concertations ainsi que des études supplémentaires sont nécessaires pour déterminer quelle technologie peut être couplée à l'Atténuation Naturelle pour atteindre les objectifs de dépollution. En particulier, l'oxydation chimique et la biostimulation doivent être considérées avec intérêt.

Limites et perspectives de la démarche proposée

Les microcosmes ont l'avantage d'être des systèmes relativement simples et faciles à mettre en oeuvre. Les interprétations des résultats issus de ces réacteurs sont tout de même à prendre avec précaution, du fait du caractère très local de cette échelle. Il serait intéressant d'avoir des informations supplémentaires dans d'autres zones, et en particulier étudier le mélange diphasique huiles minérales/eaux souterraines contaminées par des composés organochlorés.

La colonne de laboratoire est un dispositif intéressant mais nécessite une période d'étude importante. Afin de pouvoir déterminer la distribution spatiale de la biodégradation dans la colonne, l'installation de points de prélèvement sur toute sa longueur aurait pu être développée. De plus, la caractérisation des populations bactériennes indigènes, par les techniques avancées de biologie moléculaire, nous aurait fourni des éléments complémentaires pour comprendre l'absence de dégradation du DCE. Les limites de nos expériences sont également reliées à des contraintes de prélèvements, puisque nous avons dû utiliser un sous-sol prélevé dans une région où l'environnement redox était différent de celui de la zone où les eaux souterraines ont été prélevées. Ainsi, un sous-sol plus représentatif, et échantillonné dans des conditions appropriées, aurait été souhaitable.

Une perspective intéressante, dans la compréhension des phénomènes de dégradation des solvants chlorés, serait de poursuivre les investigations sur le terrain. Malgré les nombreuses contraintes du terrain, cela permettrait d'acquérir des données suffisamment représentatives à l'échelle réelle. Il serait, par ailleurs, intéressant de caractériser plus précisément les eaux souterraines, avec en particulier des analyses systématiques des accepteurs d'électrons. Ces informations permettraient probablement une meilleure caractérisation de la biodégradation et des données supplémentaires pour la modélisation des processus de biodégradation.

La modélisation des écoulements souterrains, du transport et de la biodégradation est un outil important d'estimation des phénomènes ayant lieu à l'échelle réelle. La prise en compte d'autres paramètres supplémentaires permettrait d'augmenter encore la qualité des simulations mises en oeuvre.

Bibliographie

- ABE, Y., ARAVENA, R., ZOPFI, J., PARKER, B. et HUNKELER, D. (2009). Evaluating the fate of chlorinated ethenes in streambed sediments by combining stable isotope, geochemical and microbial methods. *Journal of Contaminant Hydrology*, 107(1-2):10–21.
- ADAMSON, D. A., LYON, D. Y. et HUGHES, J. B. (2004). Flux and product distribution during biological treatment of tetrachloroethene dense non-aqueous-phase liquid. *Environmental Science and Technology*, 38(7):2021–2028.
- ADAMSON, D. T. et PARKIN, G. F. (1999). Biotransformation of mixtures of chlorinated aliphatic hydrocarbons by an acetate-grown methanogenic enrichment culture. *Water Research*, 33(6):1482–1494.
- ADAMSON, D. T. et PARKIN, G. F. (2000). Impact of mixtures of chlorinated aliphatic hydrocarbons on a high-rate tetrachloroethene-dechlorinating enrichment culture. *Environmental Science and Technology*, 34(10):1959–1965.
- ADEME (2006). Traitement biologique des sols pollués : recherche et innovation. Rapport technique, ADEME.
- ALVAREZ, P. J. J. et ILLMAN, W. A. (2006). *Bioremediation and Natural Attenuation : Process Fundamentals and Mathematical Modelling*. Wiley-Interscience.
- AN, Y.-J., KAMPBELL, D. H., WEAVER, J. W., WILSON, J. T. et JEONG, S.-W. (2004). Natural attenuation of trichloroethene and its degradation products at a lake-shore site. *Environmental Pollution*, 130(3):325–335.
- ATSDR (1997). Toxicological profile for tetrachloroethylene. Rapport technique, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- ATTEIA, O. (2006). Transpol - cas réel numéro 3 - cahier des charges numéro 3. Rapport technique, Institut EGID.

- AULENTA, F., BECCARI, M., MAJONE, M., PAPINI, M. P. et TANDOI, V. (2008). Competition for hydrogen between sulfate reduction and dechlorination in butyrate-fed anaerobic cultures. *Process Biochemistry*, 43(2):161–168.
- AULENTA, F., CANOSA, A., LECCESE, M., PAPINI, M. P., MAJONE, M. et VIOTTI, P. (2007a). Field study of in situ anaerobic bioremediation of a chlorinated solvent source zone. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46(21):6812–6819.
- AULENTA, F., MAJONE, M. et TANDOI, V. (2006). Enhanced anaerobic bioremediation of chlorinated solvents : environmental factors influencing microbial activity and their relevance under field conditions. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81(9):1463–1474.
- AULENTA, F., PERA, A., ROSSETTI, S., PAPINI, M. P. et MAJONE, M. (2007b). Relevance of side reactions in anaerobic reductive dechlorination microcosms amended with different electron donors. *Water Research*, 41(1):27–38.
- AZIZ, C. E. et NEWELL, C. J. (2000). Biochlor : Natural attenuation decision support system, user's manual version 1.0. Rapport technique, US-EPA.
- AZIZIAN, M. F., BEHRENS, S., SABALOWSKY, A., DOLAN, M. E., SPORMANN, A. M. et SEMPRINI, L. (2008). Continuous-flow column study of reductive dehalogenation of pce upon bioaugmentation with the evanite enrichment culture. *Journal of Contaminant Hydrology*, 100(1-2):11–21.
- BAGLEY, D. M., LALONDE, M., KASEROS, V., STASIUK, K. E. et SLEEP, B. E. (2000). Acclimation of anaerobic systems to biodegrade tetrachloroethene in the presence of carbon tetrachloride and chloroform. *Water Research*, 34(1):171–178.
- BAKER, R. J., BAEHR, A. L. et LAHVIS, M. A. (2000). Estimation of hydrocarbon biodegradation rates in gasoline-contaminated sediment from measured respiration rates. *Journal of Contaminant Hydrology*, 41(1-2):175–192.
- BALLAPRAGADA, B. S., STENSEL, H. D. et FERGUSON, J. F. (1997a). Comment on comparative kinetics of hydrogen utilization for reductive dechlorination of tetrachloroethene and methanogenesis in an anaerobic enrichment cultures. *Environmental Science and Technology*, 31(4):1250.
- BALLAPRAGADA, B. S., STENSEL, H. D., PUHAKKA, J. A. et FERGUSON, J. F. (1997b). Effect of hydrogen on reductive dechlorination of chlorinated ethenes. *Environmental Science and Technology*, 31(6):1728–1734.

- BARKER, J. F., PATRICK, G. C. et MAJOR, D. W. (1987). Natural attenuation of aromatic hydrocarbons in a shallow sand aquifer. *Ground Water Monitoring Review*, 7(1):64–71.
- BASIAS (2009). Consulté le 18 décembre 2009. <http://basias.brgm.fr/>.
- BASOL (2009). Consulté le 18 décembre 2009. <http://basol.environnement.gouv.fr/accueil.php>.
- BAUER, R. D., ROLLE, M., BAUER, S., EBERHART, C., GRATHWOHL, P., KOLDITZ, O., MECKENSTOCK, R. U. et GRIEBLER, C. (2009). Enhanced biodegradation by hydraulic heterogeneities in petroleum hydrocarbon plumes. *Journal of Contaminant Hydrology*, 105(1-2):56–68.
- BAUER, S., BEYER, C. et KOLDITZ, O. (2006). Assessing measurement uncertainty of first-order degradation rates in heterogeneous aquifers. *Water Resources Research*, 42(1):Article number W01420.
- BEKINS, B. A., WARREN, E. et GODSY, E. M. (1998). A comparison of zero-order, first-order, and monod biotransformation models. *Ground Water*, 36(2):261–268.
- BENNETT, P., G. D., HI, WARNER, S. et BUSSEY, J. (2007). In situ reductive dechlorination of chlorinated ethenes in high nitrate groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, 149(3):568–573.
- BEYER, C., BAUER, S. et KOLDITZ, O. (2006). Uncertainty assessment of contaminant plume length estimates in heterogeneous aquifers. *Journal of Contaminant Hydrology*, 87(1-2):73–95.
- BLUM, P., HUNKELER, D., WEEDE, M., BEYER, C., GRATHWOHL, P. et MORASCH, B. (2009). Quantification of biodegradation for o-xylene and naphthalene using first-order decay models, michaelis-menten kinetics and stable carbon isotopes. *Journal of Contaminant Hydrology*, 105(3-4):118–130.
- BOUWER, E. J. (1994). *Handbook of bioremediation*, chapitre Bioremediation of chlorinated solvents using alternate electron acceptors, pages 149–175. Lewis Publishers.
- BRADLEY, P. M. et CHAPELLE, F. H. (1996). Anaerobic mineralization of vinyl chloride in fe(iii)-reducing, aquifer sediments. *Environmental Science and Technology*, 30(6):2084–2086.
- BRADLEY, P. M. et CHAPELLE, F. H. (1997). Kinetics of dce and vc mineralization under methanogenic and fe(iii)-reducing conditions. *Environmental Science and Technology*, 31(9):2692–2696.
- BRADLEY, P. M., CHAPELLE, F. H. et WILSON, J. T. (1998). Field and laboratory evidence for intrinsic biodegradation of vinyl chloride contamination in a fe(iii)-reducing aquifer. *Journal of Contaminant Hydrology*, 31(1-2):111–127.

- BREUKELEN, B. M. V. (2007). Quantifying the degradation and dilution contribution to natural attenuation of contaminants by means of an open system rayleigh equation. *Environmental Science and Technology*, 41(14):4980–4985.
- BRUSSEAU, M. L., ARNOLD, R. G., ELA, W. et FIELD, J. (2001). Overview of innovative remediation approaches for chlorinated solvents. Rapport technique, University of Arizona.
- BURBERY, L., CASSIANI, G., ANDREOTTI, G., RICCHIUTO, T. et SEMPLÉ, K. T. (2004). Single-well reactive tracer test and stable isotope analysis for determination of microbial activity in a fast hydrocarbon-contaminated aquifer. *Environmental Pollution*, 129(2):321–330.
- BUTLER, E. C. et HAYES, K. F. (1999). Kinetics of the transformation of trichloroethylene and tetrachloroethylene by iron sulfide. *Environmental Science and Technology*, 33(12):2021–2027.
- BYERS, V. S., LEVIN, A. S., OZONOFF, D. M. et BALDWIN, R. W. (1988). Association between clinical symptoms and lymphocyte abnormalities in a population with chronic domestic exposure to industrial solvent- contaminated domestic water supply and a high incidence of leukaemia. *Cancer Immunol Immunother*, 27(1):77–81.
- CABIROL, N., JACOB, F., PERRIER, J., FOUILLET, B. et CHAMBON, P. (1998). Interaction between methanogenic and sulfate reducing microorganisms during dechlorination of a high concentration of tetrachloroethene. *The Journal of General and Applied Microbiology*, 44(4):297–301.
- CAREY, M. A., FINNAMORE, J. R., MORREY, M. J. et MARSLAND, P. A. (2000). Guidance on the assessment and monitoring of natural attenuation of contaminants in groundwater. Rapport technique, English and Welsh Environment Agency.
- CARR, C. S. et HUGHES, J. B. (1998). Enrichment of high-rate pce dechlorination and comparative study of lactate, methanol, and hydrogen as electron donors to sustain activity. *Environmental Science and Technology*, 32(12):1817–1824.
- CHAPELLE, F. H., BRADLEY, P. M., LOVLEY, D. R. et VROBLESKY, D. A. (1996). Measuring rates of biodegradation in a contaminated aquifer using field and laboratory methods. *Ground Water*, 34(4): 691–698.
- CHAPELLE, F. H., WIDDOWSON, M. A., BRAUNER, J. S., III, E. M. et CASEY, C. C. (2003a). Methodology for estimating times of remediation associated with monitored natural attenuation. Rapport technique, US Geological Survey.

- CHAPELLE, F. H., WIDDOWSON, M. A., BRAUNER, J. S., MENDEZ, E. et CASEY, C. C. (2003b). Methodology for estimating times of remediation associated with monitored natural attenuation. Rapport technique, U. S. Geological Survey - Water-Resources Investigations Report 03-4057.
- CHIANG, C. Y., SALANITRO, J. P., CHAI, E. Y., COLTHARD, J. D. et KLEIN, C. L. (1989). Aerobic biodegradation of benzene, toluene and xylene in a sandy aquifer - data analysis and computer modeling. *Ground Water*, 27(6):823–834.
- CHRIST, J. A., RAMSBURG, C. A., ABRIOLA, L. M., PENNELL, K. D. et LÖFFLER, F. E. (2005). Coupling aggressive mass removal with microbial reductive dechlorination for remediation of dnapi source zones : A review and assessment. *Environmental Health Perspectives*, 113(4):465–477. PMC1278488.
- CLEARY, R. W. et UNGS, M. J. (1978). Analytical models for groundwater pollution and hydrology. Rapport technique, Princeton University, Water Resources Program Report 78-WR-15, 165 pp.
- CLEMENT, T. P., JOHNSON, C. D., SUN, Y., KLECKA, G. M. et BARTLETT, C. (2000). Natural attenuation of chlorinated ethene compounds : model development and field-scale application at the dover site. *Journal of Contaminant Hydrology*, 42(2-4):113–140.
- CLEMENT, T. P., PEYTON, B. M., SKEEN, R. S., JENNINGS, D. A. et PETERSEN, J. N. (1997). Microbial growth and transport in porous media under denitrification conditions : experiments and simulations. *Journal of Contaminant Hydrology*, 24(3-4):269–285.
- CÔME, J. M., QUINTARD, M., SCHÄFER, G., MOSÉ, R., DELAPLACE, P. et HAESELER, F. (2006). Modélisation du devenir des composés organo-chlorés aliphatiques dans les aquifères. Rapport technique, ADEME.
- CÔME, J. M., ROPARS, M., KASKASSIAN, S., RAZAKARISOA, O., QUINTARD, M., SCHÄFER, G. et HAESELER, F. (2007). Caractérisation dans les aquifères d'une zone source constituée d'organo-chlorés aliphatiques (guide méthodologique) - programme r&d macaoh (2001-2006) (modélisation, atténuation, caractérisation dans les aquifères des composés organo-halogénés). Rapport technique, ADEME/BURGEAP/IFP/IMFS/IFARE/IMFT.
- COPE, N. et HUGHES, J. B. (2001). Biologically-enhanced removal of pce from napl source zones. *Environmental Science and Technology*, 35(10):2014–2021.
- COUGHTREY, P. J. et THORNE, M. C. (1983). *Radionuclide distribution and transport in terrestrial and aquatic ecosystems : a critical review of data*. AA Balkema, Rotterdam.

- CRAIG, J. R. et HEIDLAUF, T. (2009). Coordinate mapping of analytical contaminant transport solutions to non-uniform flow fields. *Advances in Water Resources*, 32(3):353–360.
- CUPPLES, A. M., SPORMANN, A. M. et MCCARTY, P. L. (2003). Growth of a dehalococcoides-like microorganism on vinyl chloride and cis-dichloroethene as electron acceptors as determined by competitive pcr. *Applied and Environmental Microbiology*, 69(2):953–959.
- CURRIE, L. A. (1999). Nonemclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (iupac recommandations 1995). *Analytica Chimica Acta*, 391(2):105–126.
- DANCKWERTS, P. V. (1953). Continuous flow systems. *Chemical Engineering Science*, 2(1):1–13.
- DEVLIN, J. F., KATIC, D. et BARKER, J. F. (2004). In situ sequenced bioremediation of mixed contaminants in groundwater. *Journal of Contaminant Hydrology*, 69(3-4):233–261.
- DISTEFANO, T. D. (1999). The effect of tetrachloroethene on biological dechlorination of vinyl chloride : potential implication for natural bioattenuation. *Water Research*, 33(7):1688–1694.
- DISTEFANO, T. D., GOSSETT, J. M. et ZINDER, S. H. (1991). Reductive dechlorination of high concentrations of tetrachloroethene to ethene by an anaerobic enrichment culture in the absence of methanogenesis. *Applied and Environmental Microbiology*, 57(8):2287–2292.
- DOMENICO, P. A. (1987). An analytical model for multidimensional transport of a decaying contaminant species. *Journal of Hydrology*, 91(1-2):49–58.
- DUHAMEL, M., WEHR, S. D., YU, L., RIZVI, H., SEEPERSAD, D., S, ra DWORATZEK, COX, E. E. et EDWARDS, E. A. (2002). Comparison of anaerobic dechlorinating enrichment cultures maintained on tetrachloroethene, trichloroethene, cis-dichloroethene and vinyl chloride. *Water Research*, 36(17):4193–4202.
- ECETOC (1988). The mutagenicity and carcinogenicity of vinyl chloride : a historical review and assessment. Rapport technique 31, European Center for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals.
- (ECSA), E. C. S. A. (2009). Western european market for chlorinated solvents 1999-2004. consulté le 18 décembre 2009. <http://www.eurochlor.org/news/detail/index.asp?id=305&npage=1&category=25>.
- EDWARDS, E. A. et GRBIC-GALIC, D. (1994). Anaerobic degradation of toluene and o-xylene by a methanogenic consortium. *Applied and Environmental Microbiology*, 60(1):313–322.

- EHLKE, T. A., IMBRIGIOTTA, T. E., WILSON, B. H. et WILSON, J. T. (1996). Case study : Natural attenuation of a trichloroethene plume at picatinny arsenal, new jersey. *In Proceedings of the Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Ground Water (1996 Dallas, Tex.)*, page 191 p.
- ELLIS, D. E., LUTZ, E. J., ODOM, J. M., BUCHANAN, R. J., BARTLETT, C. L., LEE, M. D., HARKNESS, M. R. et DEWEERD, K. A. (2000). Bioaugmentation for accelerated in situ anaerobic bioremediation. *Environmental Science and Technology*, 34(11):2254–2260.
- EUROPÉENNE, J. O. D. L. (2004). Directive 2004/42/ce du parlement européen et du conseil du 21 avril 2004. 42:87–96.
- FENNELL, D. E. et GOSSETT, J. M. (1999). Comment on "enrichment of high-rate pce dechlorination and comparative study of lactate, methanol, and hydrogen as electron donors to sustain activity". *Environmental Science and Technology*, 33(15):2681–2682.
- FENNELL, D. E., GOSSETT, J. M. et ZINDER, S. H. (1997). Comparison of butyric acid, ethanol, lactic acid, and propionic acid as hydrogen donors for the reductive dechlorination of tetrachloroethene. *Environmental Science and Technology*, 31(3):918–926.
- FERRAU, O., CRINO, M., FRENI, M. A., AJELLO, A. et CONSOLO, F. (1980). Perchloroethylene-induced hepatitis with rapid evolution into cirrhosis : a clinical review and histo-biopsy. *Minerva Medicine*, 71(46):3381–3388.
- FOGEL, S., LEWIS, R., GROHER, D. et FINDLAY, M. (1995). Pce treatment in saturated soil columns : Methanogens in sequence with methanotrophs. *In BATTELLE PRESS, Columbus, O., éditeur : Third International In Situ and On-Site Bioreclamation Symposium : In R.E. Hinchee, A. Leeson, L. Semprini (Eds.), Bioremediation of Chlorinated Solvents*, volume 3, pages 153–160.
- FREEDMAN, D. L. et GOSSETT, J. M. (1989). Biological reductive dechlorination of tetrachloroethylene and trichloroethylene to ethylene under methanogenic conditions. *Applied and Environmental Microbiology*, 55(9):2144–2151.
- FRIIS, A. K. (2006). *The potential for reductive dechlorination after thermal treatment of TCE-contaminated aquifers*. 79 p, Institute of Environment and Resources - Technical University of Denmark.

- FRIIS, A. K., HEIMANN, A. C., JAKOBSEN, R., ALBRECHTSEN, H.-J., COX, E. et BJERG, P. L. (2007). Temperature dependence of anaerobic tce-dechlorination in a highly enriched dehalococcoides-containing culture. *Water Research*, 41(2):355–364.
- GAO, J., SKEEN, R. S., HOOKER, B. S. et QUESENBERRY, R. D. (1997). Effects of several electron donors on tetrachloroethylene dechlorination in anaerobic soil microcosms. *Water Research*, 31(10): 2479–2486.
- GELHAR, L. W., WELTY, C. et REHFELDT, K. R. (1992). A critical review of data on field-scale dispersion in aquifers. *Water Resources Research*, 28(7):1955–1974.
- GERRITSE, J., DRYZGA, O., KLOETSTRA, G., KEIJMEL, M., WIERSUM, L. P., HUTSON, R., COLLINS, M. D. et GOTTSCHAL, J. C. (1999). Influence of different electron donors and acceptors on dehalorespiration of tetrachloroethene by desulfitobacterium frappieri tce1. *Applied and Environmental Microbiology*, 65(12):5212–5221.
- GERRITSE, J., KLOETSTRA, G., BORGER, A., DALSTRA, G., ALPHENAAR, A. et GOTTSCHAL, J. C. (1997). Complete degradation of tetrachloroethene in coupled anoxic and oxic chemostats. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 48(4):553–562.
- GERRITSE, J., RENARD, V., PEDRO-GOMES, T. M., LAWSON, P. A., COLLINS, M. D. et GOTTSCHAL, J. C. (1996). Desulfitobacterium sp. strain pce1, an anaerobic bacterium that can grow by reductive dechlorination of tetrachloroethene or ortho-chlorinated phenols. *Archives of Microbiology*, 165(2): 132–140.
- GIBBS, D. S. et WESSLING, R. A. (1983). *Vinylidene chloride and polyvinylidene chloride.*, volume 23. Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology.
- GIBSON, S. A. et SEWELL, G. W. (1992). Stimulation of reductive dechlorination of tetrachloroethene in anaerobic aquifer microcosms by addition of short-chain organic acids or alcohols. *Applied and Environmental Microbiology*, 58(4):1392–1393.
- GOLFINOPOULOS, S. K., LEKKAS, T. D. et NIKOLAOU, A. D. (2001). Comparison of methods for determination of volatile organic compounds in drinking water. *Chemosphere*, 45(3):275–284.
- GRASSI, M. (2004). *Development of a diffusion-based ethanol delivery system to promote reducing environments for the bioremediation of contaminated groundwater.* 268 p, Western Australia.

- HAGGERTY, R., SCHROTH, M. H. et ISTOK, J. D. (1998). Simplified method of "push-pull" test data analysis for determining in situ reaction rate coefficients. *Ground Water*, 36(2):314–324.
- HARBAUGH, A. W., BANTA, E. R., HILL, M. C. et McDONALD, M. G. (2000). Modflow-2000, the u.s. geological survey modular ground-water model - user guide to modularization concepts and the ground-water flow process. Rapport technique, U. S. Geological Survey.
- HARKNESS, M. R., BRACCO, A. A., BRENNAN, M. J., DEWEERD, K. A. et SPIVACK, J. L. (1999). Use of bioaugmentation to stimulate complete reductive dechlorination of trichloroethene in dover soil columns. *Environmental Science and Technology*, 33(7):1100–1109.
- HARRIS, D. K. (1953). Health problems in the manufacture and use of plastics. *British Journal of Industrial Medicine*, 10(4):255–268.
- HASTON, Z. C. et MCCARTY, P. L. (1999). Chlorinated ethene half-velocity coefficients (ks) for reductive dechlorination. *Environmental Science and Technology*, 33:223–226.
- HASTON, Z. C., SHARMA, P. K., BLACK, J. N. P. et MCCARTY, P. L. (1994). Enhanced reductive dechlorination of chlorinated ethenes. In *Symposium on bioremediation of hazardous wastes : research, development and field evaluation, Dallas,Texas, U. S. EPA, Washington, DC*.
- HAWS, N. W., BALL, W. P. et BOUWER, E. J. (2006). Modeling and interpreting bioavailability of organic contaminant mixtures in subsurface environments. *Journal of Contaminant Hydrology*, 82(3-4):255–292.
- HE, J., RITALAHTI, K. M., AIELLO, M. R. et LOFFLER, F. E. (2003). Complete detoxification of vinyl chloride by an anaerobic enrichment culture and identification of the reductively dechlorinating population as a dehalococcoides species. *Applied and Environmental Microbiology*, 69(2):996–1003.
- HEIMANN, A. C., FRIIS, A. K. et JAKOBSEN, R. (2005). Effects of sulfate on anaerobic chloroethene degradation by an enriched culture under transient and steady-state hydrogen supply. *Water Research*, 39(15):3579–3586.
- HÖHENER, P., DAKHEL, N., CHRISTOPHERSEN, M., BROHOLM, M. et KJELDSSEN, P. (2006). Biodegradation of hydrocarbon vapors : comparison of laboratory studies and field investigations in the vadose zone at the emplaced fuel source experiment, airbase vaerlose, denmark. *Journal of Contaminant Hydrology*, 88(3-4):337–358.

- HINO, T., NAKANISHI, S. et HOB0, T. (1996). Development of a whole headspace injection method for the determination of volatile organic compounds in water. *Journal of Chromatography*, 746(1):83–90.
- HO, S. F., PHOON, W. H., GAN, S. L. et CHAN, Y. K. (1991). Persistent liver dysfunction among workers at a vinyl chloride monomer polymerization plant. *Journal of The Society of Occupational Medicine*, 41(1):10–16.
- HOELEN, T. P. et REINHARD, M. (2004). Complete biological dehalogenation of chlorinated ethylenes in sulfate containing groundwater. *Biodegradation*, 15(6):395–403.
- HOLLIGER, C., SCHRAA, G., STAMS, A. J. et ZEHNDER, A. J. (1993). A highly purified enrichment culture couples the reductive dechlorination of tetrachloroethene to growth. *Applied and Environmental Microbiology*, 59(9):2991–2997.
- HSDB (1993). Hazardous substances data bank. Rapport technique, National Toxicology Information Program, National Library of Medicine.
- HUNKELER, D., ARAVENA, R. et COX, E. (2002). Carbon isotopes as a tool to evaluate the origin and fate of vinyl chloride : Laboratory experiments and modeling of isotope evolution. *Environmental Science and Technology*, 36(15):3378–3384.
- HUTCHINS, S. R., DOWNS, W. C., WILSON, J. T., SMITH, G. B., KOVACS, D. A., FINE, D. D., DOUGLASS, R. H. et HENDRIX, D. J. (1991). Effect of nitrate addition on biorestitution of fuel-contaminated aquifer : field demonstration. *Ground Water*, 29(4):571–580.
- IARC (1978). Vinyl chloride, iarc monographs on the evaluation of carcinogenic risks of chemicals to humans. Rapport technique, IARC.
- ISALOU, M., SLEEP, B. E. et LISS, S. N. (1998). Biodegradation of high concentrations of tetrachloroethene in a continuous flow column system. *Environmental Science and Technology*, 32(22):3579–3585.
- ISTOK, J. D., HUMPHREY, M. D., SCHROTH, M. H., HYMAN, M. R. et O'REILLY, K. T. (1997). Single-well push-pull test for in situ determination of microbial activities. *Ground Water*, 35(4):619–631.
- JEFFERS, P. M., WARD, L. M., WOYTOWITCH, L. M. et WOLFE, N. L. (1989). Homogeneous hydrolysis rates constants for selected chlorinated methanes, ethanes, ethenes, and propanes. *Environmental Science and Technology*, 23(8):965–969.

- KABALA, Z. J. (1993). The dipole flow test : a new single borehole test for aquifer characterization. *Water Resources Research*, 29(1):99–107.
- KAO, C. M., CHEN, Y. L., CHEN, S. C., YEH, T. Y. et WU, W. S. (2003). Enhanced pce dechlorination by biobarrier systems under different redox conditions. *Environmental Science and Technology*, 37(20): 4885–4894.
- KASEROS, V. B., SLEEP, B. E. et BAGLEY, D. M. (2000). Column studies of biodegradation of mixtures of tetrachloroethene and carbon tetrachloride. *Water Research*, 34(17):4161–4168.
- KELLY, W. R., HORNBERGER, G. M., HERMAN, J. S. et MILLS, A. L. (1996). Kinetics of btx biodegradation and mineralization in batch and column systems. *Journal of Contaminant Hydrology*, 23(1-2):113–132.
- KENGEN, S. W. M., BREIDENBACH, C. G., FELSKE, A., STAMS, A. J. M., SCHRAA, G. et VOS, W. M. D. (1999). Reductive dechlorination of tetrachloroethene to cis-1,2-dichloroethene by a thermophilic anaerobic enrichment culture. *Applied and Environmental Microbiology*, 65(6):2312–2316.
- KENNEDY, L. G., EVERETT, J. W. et GONZALES, J. (2006). Assessment of biogeochemical natural attenuation and treatment of chlorinated solvents, altus air force base, altus, oklahoma. *Journal of Contaminant Hydrology*, 83(3-4):221–236.
- KILBURN, K. H. et WARSHAW, R. H. (1993). Effects on neurobehavioral performance of chronic exposure to chemically contaminated well water. *Toxicology and Industrial Health*, 9(3):391–404.
- KLEINFELD, M. et TABERSHAW, I. R. (1954). Trichloroethylene toxicity - report of five natal cases. *Archives of Industrial Hygiene and Occupational Medicine*, 10(2):134–141.
- KORA (2009). Site internet du programme kora.
- KOSTRZEWSKI, P., JAKUBOWSKI, M. et KOLACINSKI, Z. (1993). Kinetics of trichloroethylene elimination from venous blood after acute inhalation poisoning. *Journal of Toxicology - Clinical Toxicology*, 31(2):353–363.
- KOVACS, D. A. et KAMPBELL, D. H. (1999). Improved method for the storage of groundwater samples containing volatile organic analytes. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 36(3): 242–247.

- LANGAUER-LEWOWICKA, H., KURZBAUER, H., BYCKOWSKA, Z. et WOCCA-MAREK, T. (1983). Vinyl chloride disease : Neurological disturbances. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 52(2):151–157.
- LAPLANCHE, A., CLAVEL-CHAPELON, F., CONTASSOT, J. C. et LANOUZIERE, C. (1992). Exposure to vinyl chloride monomer : results of a cohort study after a seven year follow upflow. *British Journal of Industrial Medicine*, 49(2):134–137.
- LEE, W. et BATCHELOR, B. (2004). Abiotic reductive dechlorination of chlorinated ethylenes by soil. *Chemosphere*, 55(5):705–713.
- LEHMAN, K. B. et SCHMIDT-KEHL, L. (1936). The thirteen most important chlorinated aliphatic hydrocarbons from the standpoint of industrial hygiene. *Archives for Hygiene*, 116:131–268.
- LÖFFLER, F. E., RITALAHTI, K. M. et TIEDJE, J. M. (1997). Dechlorination of chloroethenes is inhibited by 2-bromoethanesulfonate in the absence of methanogens. *Applied and Environmental Microbiology*, 63(12):4982–4985.
- LÖFFLER, F. E., SUN, Q., LI, J. et TIEDJE, J. M. (2000). 16s rna gene-based detection of tetrachloroethene-dechlorinating desulfuromonas and dehalococcoides species. *Applied and Environmental Microbiology*, 66(4):1369–1374.
- LÖFFLER, F. E., TIEDJE, J. M. et SANFORD, R. A. (1999). Fraction of electrons consumed in electron acceptor reduction and hydrogen thresholds as indicators of halorespiratory physiology. *Applied and Environmental Microbiology*, 65:4049–4056.
- LOVLEY, D. R. et CHAPELLE, F. H. (1995). Deep subsurface microbial processes. *Review of Geophysics*, 33(3):365–281.
- LOVLEY, D. R., CHAPELLE, F. H. et WOODWARD, J. C. (1994). Use of dissolved h₂ concentrations to determine distribution of microbially catalyzed redox reactions in anoxic groundwater. *Environmental Science and Technology*, 28(7):1205–1210.
- LOVLEY, D. R. et PHILLIPS, E. J. P. (1987). Competitive mechanisms for inhibition of sulfate reduction and methane production in the zone of ferric iron reduction in sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, 53(11):2636–2641.

- LOWE, S. E., JAIN, M. K. et ZEIKUS, J. G. (1993). Biology, ecology, and biotechnological applications of anaerobic bacteria adapted to environmental stresses in temperature, ph, salinity, or substrates. *Microbiological Reviews*, 57(2):451–509.
- LUIJTEN, M. L. G. C., de WEERT, J., SMIDT, H., BOSCHER, H. T. S., de VOS, W. M., SCHRAA, G. et STAMS, A. J. M. (2003). Description of sulfurospirillum halorespirans sp. nov., an anaerobic, tetrachloroethene-respiring bacterium, and transfer of dehalospirillum multivorans to the genus sulfurospirillum as sulfurospirillum multivorans comb. nov. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 53(3):787–93.
- LUIJTEN, M. L. G. C., ROELOFSEN, W., LANGENHOFF, A. A. M., SCHRAA, G. et STAMS, A. J. M. (2004). Hydrogen threshold concentrations in pure cultures of halorespiring bacteria at a site polluted with chlorinated ethenes. *Environmental Microbiology*, 6(6):646–650.
- MACKAY, D. M., WILSON, R. D., BROWN, M. J., BALL, W. P., XIA, G. et DURFEE, D. P. (2000). A controlled field evaluation of continuous vs pulsed pump-and-treat remediation of a voc-contaminated aquifer : site characterization experimental setup, and overview results. *Journal of Contaminant Hydrology*, 41(1-2):81–131.
- MACQUARRIE, K. T. B. et SUDICKY, E. A. (1990). Simulation of biodegradable organic contaminants in groundwater 2. plume behaviour in uniform and random flow field. *Water Resources Research*, 26(2):207–222.
- MAIER, U. et GRATHWOHL, P. (2006). Numerical experiments and field results on the size of steady state plumes. *Journal of Contaminant Hydrology*, 85(1-2):33–52.
- MAJOR, D. W., HODGINS, E. H. et BUTLER, B. J. (1991). *Field and laboratory evidence of in situ biotransformation of tetrachloroethene to ethene and ethane at a chemical transfer facility in North Toronto*. Butterworth-Heinemann.
- MAYMO-GATELL, X., CHIEN, Y., GOSSETT, J. M. et ZINDER, S. H. (1997). Isolation of a bacterium that reductively dechlorinates tetrachloroethene to ethene. *Science*, 276(5318):1521–1522.
- MENAB, W. W. J. et DOOHER, B. P. (1998). A critique of a steady-state analytical method for estimating contaminant degradation rates. *Ground Water*, 36(6):983–987.
- METZ, V., GRABEN, N. et BOCK, K. D. (1982). Symptoms and differential therapy of tetra-(=per)-chloroethylene poisoning by ingestion or inhalation. *Medizinische Welt*, 33:892–894.

- MIDDELDORP, P. J. M., LUIJTEN, M. L. G. C., van de PAS, B. A., van EEKERT, M. H. A., KENGEN, S. W. M. et SCHRAA, G. (1999). Anaerobic microbial reductive dehalogenation of chlorinated ethenes. *Bioremediation Journal*, 3(3):151–169.
- MILLER, E., WOHLFARTH, G. et DIEKERT, G. (1997). Comparative studies on tetrachloroethene reductive dechlorination mediated by desulfitobacterium sp. strain pce-s. *Archives of Microbiology*, 168(6):513–519.
- MONOD, J. (1949). The growth of bacterial cultures. *Annual review of microbiology*, 3:371–394.
- NAKATSUKA, H., WATANABE, T., TAKEUSHI, Y., HISANAGA, N., SHIBATA, E., SUZUKI, H., HUANG, M. Y., CHEN, Z., QU, S. et IKEDA, M. (1992). Absence of blue-yellow color vision loss among workers exposed to toluene or tetrachloroethylene, mostly at levels below occupational exposure limits. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 64(2):113–117.
- NELSON, D. K., HOZALSKI, R. M., CLAPP, L. W., SEMMENS, M. J. et NOVAK, P. J. (2002). Effect of nitrate and sulfate on dechlorination by a mixed hydrogen-fed culture. *Bioremediation Journal*, 6(3):225–236.
- NELSON, S. (1996). Natural attenuation as a cleanup alternative for tetrachloroethylene-affected ground water. In *Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Ground Water Held in Dallas, TX on September 11-13, 1996*, page 191 p.
- NEUMANN, S. P. (1990). Universal scaling of hydraulic conductivities and dispersivities in geologic media. *Water Resources Research*, 26(8):1749–1758.
- NEWELL, C. J. et CONNOR, J. A. (1998). Characteristics of dissolved petroleum hydrocarbon plumes, results from four studies. Rapport technique, American Petroleum Institute, Washington D. C. 8 p.
- NEWELL, C. J., RIFAI, H. S., WILSON, J. T., CONNOR, J. A., AZIZ, J. A. et SUAREZ, M. P. (2002). Calculation and use of first-order rate constants for monitored natural attenuation studies. Rapport technique, US-EPA. 28 p.
- NOWAK, C., MOSSMAN, J. R. et SAADA, A. (2003). Etat des connaissances sur l'atténuation naturelle : mécanismes et mise en oeuvre. Rapport technique, BRGM/RP-51960-FR.
- OLSSON, A. et GRATHWOHL, P. (2007). Transverse dispersion of non-reactive tracers in porous media : a new linear relationship to predict dispersion coefficients. *Journal of Contaminant Hydrology*, 92(3-4):149–161.

- OMS (1993). International programme on chemical safety and commission of the european communities. Rapport technique, World Health Association.
- PARKHURST, D. L. et APPELO, C. A. J. (1999). User's guide to phreeqc (version 2) - a computer program for speciation, batch reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Rapport technique, Water-Resources Investigation Report 99-4259. Denver , CO : US Geological Survey ; 1999.
- PARKHURST, D. L., KIPP, K. L., ENGESGAARD, P. et CHARLTON, S. R. (2004). Phast - a program for simulating ground-water flow, solute transport, and multicomponent geochemical reactions. Rapport technique, US Geological Survey.
- PATTY, F. A., YAPT, W. P. et WAITE, C. P. (1930). Acute response of guinea pigs to vapors of some new commercial organic compounds v vinyl chloride. *Public Health Reports*, 45(2):1963–1971.
- PAVLOSTATHIS, S. G., PRYTULA, M. T. et YEH, D. H. (2003). Potential and limitations of microbial reductive dechlorination for bioremediation applications. *Water Air and Soil Pollution*, 3(3):117–129.
- PETIT, P. (2005). *Contribution à l'étude expérimentale et numérique du comportement des phases gaz et solide dans un lit fluidisé circulant : application aux procédés FCC*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique, Université de Toulouse. 309 p.
- PIRASTU, R., BRUNO, C., SANTIS, M. D. et COMBA, P. (1998). An epidemiological study of workers exposed to vinyl chloride in the plants of ferrara, rossignano and ravenna. *American Journal of Industrial Medicine*, 17:226–236.
- PROMMER, H., BARRY, D. A. et DAVIS, G. B. (2000). Numerical modelling for design and evaluation of groundwater remediation schemes. *Ecological Modelling*, 128(2-3):181–195.
- PROMMER, H., BARRY, D. A. et DAVIS, G. B. (2002). Modelling of physical and reactive processes during biodegradation of a hydrocarbon plume under transient groundwater flow conditions. *Journal of Contaminant Hydrology*, 59(1-2):113–131.
- REIHA, B. (2006). A numerical interpretation model for the dipole flow and reactive tracer test. Mémoire de D.E.A., University of Waterloo.
- RIFAI, H. R., BORDEN, J., WILSON, J. et WARD, C. H. (1995). *Intrinsic bioattenuation for subsurface restoration*, chapitre Intrinsic bioremediation, pages 1–30. Columbus. Ohio : Battelle Memorial Institute.

- SCHAEFER, C. E., CONDEE, C. W., VAINBERG, S. et STEFFAN, R. J. (2009). Bioaugmentation for chlorinated ethenes using dehalococcoides sp : Comparison between batch and column experiments. *Chemosphere*, 75:141–148.
- SCHATTNER, A. et MALNICK, S. D. (1990). Anicteric hepatitis and uveitis in a worker exposed to trichloroethylene. *Postgraduate Medical Journal*, 66(779):730–731.
- SCHÄFER, D., KOBER, R. et DAHMKE, A. (2003). Competing tce and cis-dce degradation kinetics by zero-valent iron - experimental results and numerical simulation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 65(3-4):183–202.
- SCHÄFER, D., SCHÄFER, W. et KINZELBACH, W. (1998). Simulation of reactive processes related to biodegradation in aquifers. 2. model application to a column study on organic carbon degradation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 31(1-2):167–186.
- SCHIRMER, M., BUTLER, B. J., ROY, J. W., , FRIND, E. O. et BARKER, J. F. (1999). A relative-least-squares technique to determine unique monod kinetic parameters of btex compounds using batch experiments. *Journal of Contaminant Hydrology*, 37(1-2):69–86.
- SCHIRMER, M., MOLSON, J. W., FRIND, E. O. et BARKER, J. F. (2000). Biodegradation modelling of a dissolved gasoline plume applying independent laboratory and field parameters. *Journal of Contaminant Hydrology*, 46(3-4):339–374.
- SCHÖLLHORN, A., SAVARY, C., STUCKI, G. et HANSELMANN, K. W. (1997). Comparison of different substrates for the fast reductive dechlorination of trichloroethene under groundwater conditions. *Water Research*, 31(6):1275–1282.
- SEMPRINI, L. (1997). Strategies for the aerobic co-metabolism of chlorinated solvents. *Current Opinion in Biotechnology*, 8(3):296–308.
- SEWELL, L. et GIBSON, S. A. (1991). Stimulation of the reductive dechlorination of tetrachloroethene in anaerobic aquifer microcosms by the addition of toluene. *Environmental Biotechnology Science and Technology*, 25(5):982–984.
- SIMONATO, L., L'ABBE, K. A., ANDERSEN, A., BELLI, S., COMBA, P., ENGHOLM, G., FERRO, G., HAGMAR, L., LANGARD, S. et LUNDBERG, I. (1991). A collaborative study of cancer incidence and mortality among vinyl chloride workers. *Scandinavian Journal of Work, Environment and Health*, 17(3):159–169.

- SINGHAL, N., JAFFÉ, P., MAIER, W. et JHO, E. H. (2007). The opposing effects of bacterial activity and gas production on anaerobic tce degradation in soil columns. *Chemosphere*, 69(11):1790–1797.
- STURMAN, P., STEWART, P., CUNNINGHAM, A., BOUWER, E. et WOLFRAM, J. (1995). Engineering scale-up of in situ bioremediation processes : a review. *Journal of Contaminant Hydrology*, 19(3):171–203.
- SUNG, Y., RITALAHTI, K. M., SANFORD, R. A., URBANCE, J. W., FLYNN, S. J., TIEDJE, J. M. et LOFFLER, F. E. (2003). Characterization of two tetrachloroethene-reducing, acetate-oxidizing anaerobic bacteria and their description as *desulfuromonas michiganensis* sp nov. *Applied and Environmental Microbiology*, 69(5):2964–2974.
- SWANSON, M., WIEDEMEIER, T. H. et MOUTOUX, D. E. (1996). Patterns of natural attenuation of chlorinated aliphatic hydrocarbons, at cape canaveral air station. In *Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Ground Water (1996 Dallas, Tex.)*, page 191 p.
- TANDOI, V., DISTEFANO, T. D., BOWSER, P. A., GOSSETT, J. M. et ZINDER, S. H. (1994). Reductive dehalogenation of chlorinated ethenes and halogenated ethanes by a high-rate anaerobic enrichment culture. *Environmental Science and Technology*, 28(5):973–979.
- THIESS, A. M. et VERSEN, P. (1974). Occupational medical thoughts on the so-called vinyl chloride disease. *Arbeitsmed Sozialmed Präventivmed*, 7:146–148.
- US-EPA (1976). Summary characteristics of selected chemicals of near-term interest. Rapport technique, US Environmental Protection Agency. EPA-56014-76-004.
- US-EPA (1979). Status assessment of toxic chemicals : Vinylidene chloride. Rapport technique, US Environmental Protection Agency. 79 p.
- US-EPA (1996). Bioscreen : Natural attenuation decision support system - user's manual version 1.3 us-epa report n.epa/600/r-96/087. Rapport technique. 100 p.
- US-EPA (1997). Monitored natural attenuation at superfund, rcra corrective action, and underground storage tank site, draft interim final policy, office of solid waste and emergency response (oswer), washington, dc. Rapport technique. 50 p.
- US-EPA (1998). Technical protocol for evaluating natural attenuation of chlorinated solvents in groundwater, epa/600/r-98/128. Rapport technique, US-EPA. EPA 600-R-98-128, 248 p.

- US-EPA (1999). Use of monitored natural attenuation at superfund, rcra corrective action, and underground storage tank sites. Rapport technique, Final OSWER Directive, Publication EPA/540/R-99/009. NTIS Order Number PB99 963 315,. 41 p.
- US-EPA (2000). Engineered approaches to "in situ" bioremediation of chlorinated solvents : fundamentals and field applications, epa/542/r-00/008. Rapport technique, US-EPA. EPA 542-R-00-008, 144 p.
- VILLERMAUX, J. (1993). *Génie de la réaction chimique - Conception et fonctionnement des réacteurs*. 2ème édition Ed.Tec.&Doc.
- VOGEL, T. M. (1994). *Handbook of bioremediation*, chapitre Natural bioremediation of chlorinated solvents. Lewis Publishers.
- VOGEL, T. M. et MCCARTY, P. L. (1985). Biotransformation of tetrachloroethylene to trichloroethylene, dichloroethylene, vinyl chloride, and carbon dioxide under methanogenic conditions. *Applied and Environmental Microbiology*, 49(5):1080–1083.
- WADDILL, D. W. et WIDDOWSON, M. A. (1998). Three-dimensional model for subsurface transport and biodegradation. *Journal of Environmental Engineering*, 124(4):336–343.
- WAXWEILER, R. J., SMITH, A. H., FALK, H. et TYROLER, H. A. (1981). Excess lung cancer risk in a synthetic chemicals plant. *Environmental Health Perspectives*, 41:159–165.
- WEAVER, J. W., WILSON, J. T. et KAMPBELL, D. H. (1995). Extraction of degradation rate constants from the st. joseph michigan trichloroethene site. *In Proceedings of the Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Ground Water, EPA report /540/R-97/504 Washington DC 20468*, 71.
- WIDDOWSON, M. A. (2004). Modeling natural attenuation of chlorinated ethenes under spatially varying redox conditions. *Biodegradation*, 15(6):435–451.
- WIEDEMEIER, T., RIFAI, H., NEWELL, C. et WILSON, J. (1999). *Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface*. John Wiley & Sons, Inc.
- WIEDEMEIER, T., SWANSON, M., WILSON, J., KAMPBELL, D., MILLER, R. et HANSEN, J. (1996). Approximation of biodegradation rate constants for monoaromatic hydrocarbons (bTEX) in ground water. *Ground Water Monitoring and Remediation*, 16(3):186–194.

- WILD, A. P., WINKELBAUER, W. et LEISINGER, T. (1995). Anaerobic dechlorination of trichloroethene, tetrachloroethene and 1,2-dichloroethane by an acetogenic mixed culture in a fixed-bed reactor. *Biodegradation*, 6(4):309–318.
- WILSON, B. H., EHLKE, T. A., IMBRIGIOTTA, T. E. et WILSON, J. T. (1991). Reductive dechlorination of trichloroethylene in anoxic aquifer material from picatinny arsenal, new jersey. *In Proceedings of the technical meeting, Monterey, California, March 11-15, 1991 : U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 91-4034*, p. 704-707.
- WILSON, B. H., WILSON, J. T. et LUCE, D. (1996). Design and interpretation of microcosm studies for chlorinated solvents. *In Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Ground Water Held in Dallas, TX on September 11-13, 1996*.
- WILSON, J. T., PFEFFER, F. M., WEAVER, J. W., KAMPBELL, D. H., WIEDEMEIER, T. H., HANSEN, J. E. et MILLER, R. N. (1994). Intrinsic bioremediation of jp-4 jet fuel. *In Symposium on Intrinsic Bioremediation of Ground Water, Denver, Colorado, EPA/540/R-94/515*.
- WILSON, J. T., WEAVER, J., WILSON, B., IMBRIGIOTTA, T. et EHLKE, T. (1995). A review of intrinsic bioremediation of trichloroethylene in ground water at picatinny arsenal, new jersey and st. joseph, michigan. *In Symposium on Bioremediation of Hazardous Wastes (1995 Rye Brook, N.Y.)*.
- WILSON, R., THORNTON, S. et MACKAY, D. (2004). Challenges in monitoring the natural attenuation of spatially variable plumes. *Biodegradation*, 15(6):359–369.
- WONG, O., WHORTON, M. D., FOLIART, D. E. et RAGLAND, D. (1991). An industry-wide epidemiologic study of vinyl chloride workers. *American Journal of Industrial Medicine*, 20(3):317–334.
- WU, M. M., CRIDDLE, C. S. et HICKEY, R. F. (1995). Mass transfer and temperature effects on substrate utilization in brewery granules. *Biotechnology and Bioengineering*, 46(5):465–475.
- YANG, Y. et MCCARTY, P. L. (1998). Competition for hydrogen within a chlorinated solvent dehalogenating anaerobic mixed culture. *Environmental Science and Technology*, 32(22):3591–3597.
- YAWS, C. L. (1999). *Chemical Properties Handbook : physical, thermodynamic, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic chemicals*. McGraw-Hill.
- ZHENG, C. et WANG, P. P. (1998). Mt3dms : A modular three-dimensional multispecies transport model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems, documentation and user's guide. Rapport technique, University of Alabama. 239 p.

BIBLIOGRAPHIE

ZHUANG, P. et PAVLOSTATHIS, S. G. (1995). Effect of temperature, pH and electron donor on the microbial reductive dechlorination of chloroalkenes. *Chemosphere*, 31(6):3537–3548.

Annexe A

Diffractogramme obtenu après analyse des sédiments par diffractométrie

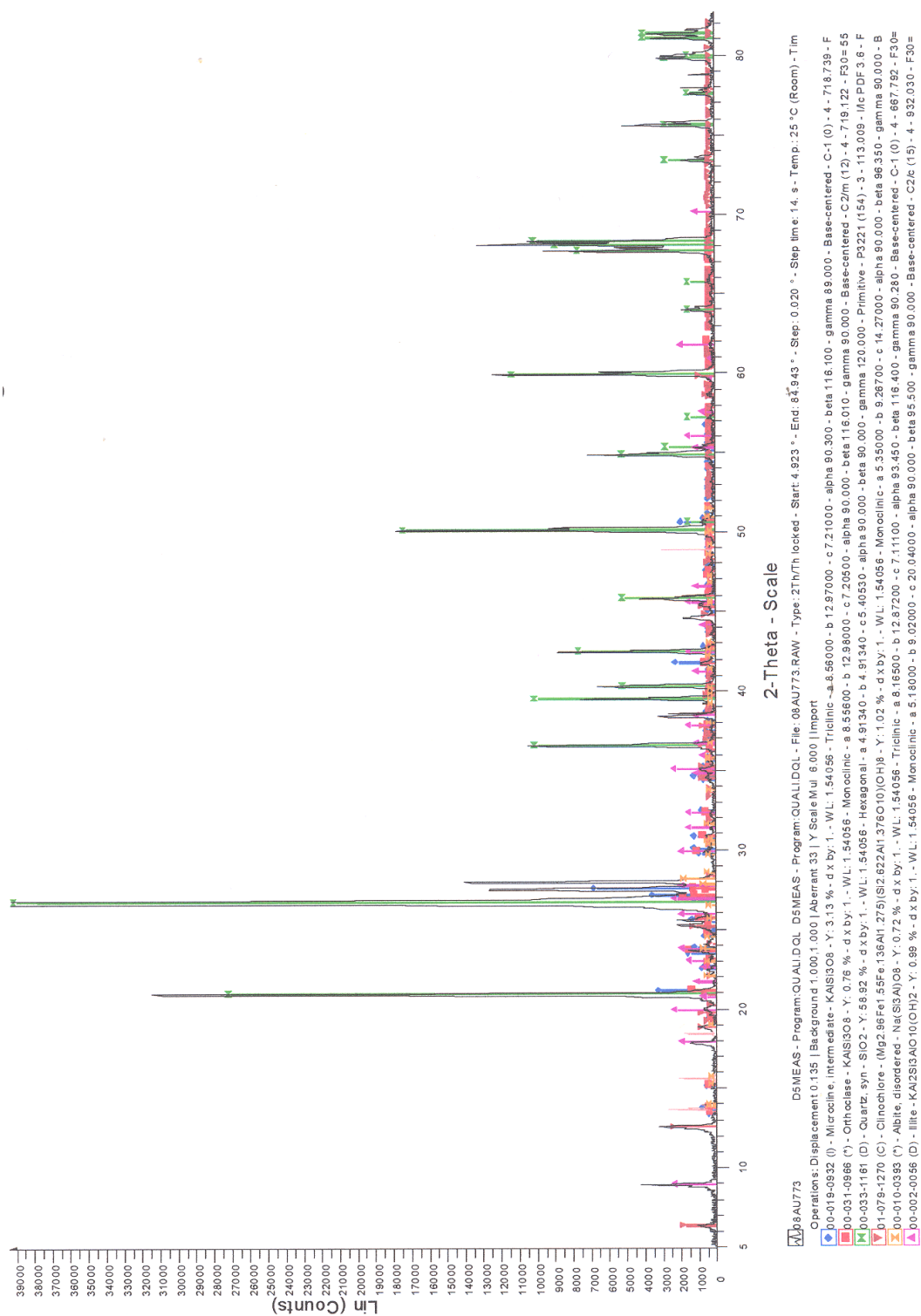
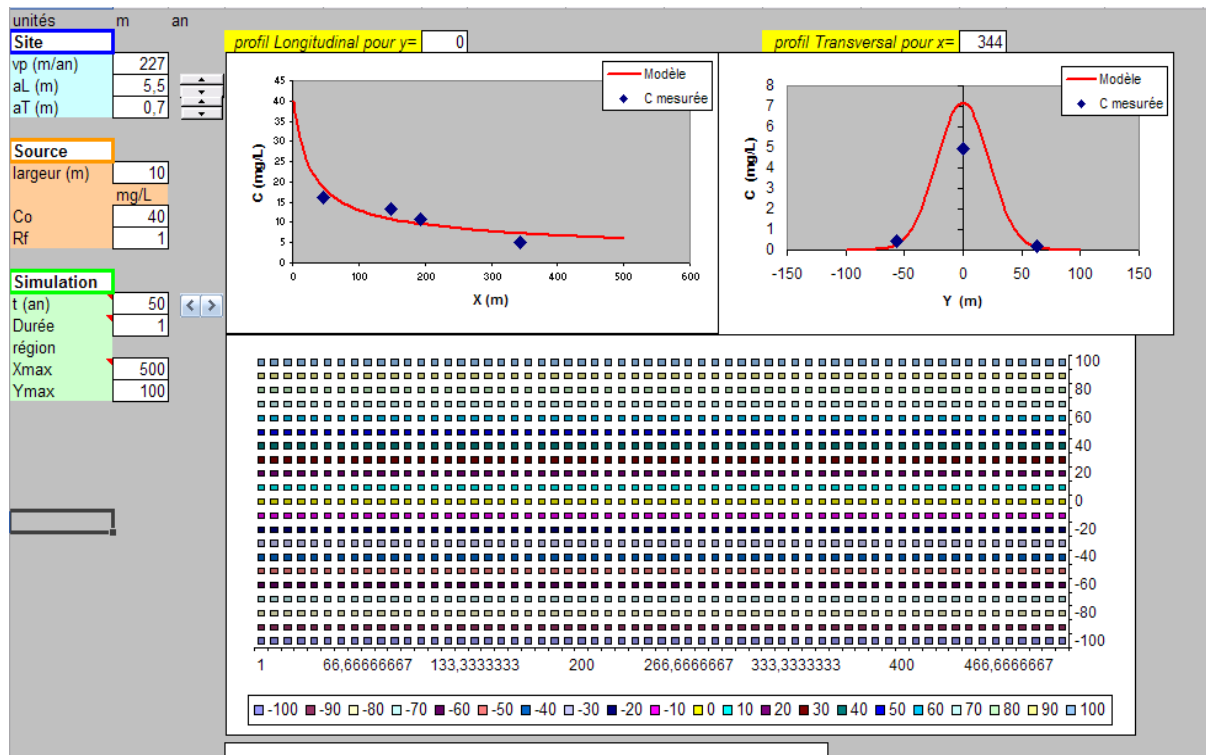


FIGURE A.1 – Diffractogramme obtenu après analyse des sédiments par diffractométrie

Annexe B

Modèle utilisé pour la simulation du transport approximatif des solvants chlorés sur le site X

Le modèle, développé dans une interface Excel, est présenté sur la figure B.



Sur cette feuille de calcul, trois parties sont distinguées.

La partie gauche permet rentrer un certain nombre de paramètres qui sont divisés selon trois thèmes :

- le site où trois grandeurs sont renseignées, la vitesse d'écoulement et les dispersivité longitudinales et transversales,
- la source : sa concentration initiale, sa largeur ainsi que le facteur de retard correspondant peuvent être ajustés,
- les paramètres de simulation comprenant l'échelle de temps à considérer, ainsi que les distances longitudinales et latérales.

Les deux graphes permettent de représenter, d'une part, l'évolution de la concentration en fonction de la distance longitudinale et d'autre part, les variations de concentrations en fonction de la distance latérale.

Une autre feuille de calcul est utilisée pour l'insertion des données. Ces dernières nécessitent de connaître les coordonnées cartésiennes (X,Y) du point étudié et la concentration en polluants.

La solution analytique de transport employée dans ce modèle est celle de Domenico (1987).

Le calage de la dispersivité longitudinale a été effectuée avec des données de sommes molaires de solvants chlorés provenant de 7 campagnes de mesure. C'est à partir des deux graphiques du modèle que nous avons ajusté au mieux la dispersivité transversale ou latérale.

La suite de ce travail a consisté à estimer la position de la ligne centrale du panache. Pour chaque point, avec une somme molaire de solvants chlorés donnée et une distance longitudinale par rapport à la zone source connue (X), nous pouvons estimé la distance latérale entre un point et le centre du panache. En effet, un point passant par la ligne centrale du panache, c'est-à-dire en prenant $Y = 0$, correspond à la plus forte concentration. A partir d'un nombre de points significatifs, nous avons pu mettre en évidence les variations de position de la ligne centrale en fonction du temps.

Annexe C

Codes utilisés pour les simulations de la déchloration réductrice en laboratoire sur Phreeqc-2

Modèle cinétique de transport dans la colonne

SOLUTION 0

temp 25

pH 7

pe 4

redox pe

units mmol/kgw

density 1

Na 1.825

Cl 0.1

Sulfates 0.52

Propio 0.685

Pce 0.033

-water 1 # kg

END

SOLUTION 1-10

temp 25

pH 7

pe 4

redox pe

units mmol/kgw

density 1

Na 1.14

Cl 0.1

Pce 0.033

Sulfates 0.52

-water 1 # kg

KINETICS 1-10

Fermentation-Propionate

-formula Propio- -1 H2O -3 HCO3- 1 Acetate- 1 H+ 1 H2 3

Sulfate-Reduction

-formula Sulfates-2 -1 H2 -4 Sulfures-2 1 H2O 4

PCE-RD

-formula Pce -1 H2 -1 Tce 1 Cl 1

Tce-RD

-formula Tce -1 H2 -1 Cisdce 1 Cl 1

Cisdce-RD

-formula Cisdce -1 H2 -1 Vinyl 1 Cl 1

Vinyl-RD

-formula Vinyl -1 H2 -1 Ethylene 1 Cl 1

RATES

Fermentation-Propionate

-start

10 moles=0

```
20 Propio=TOT("Propio")
30 if Propio<=1e-7 then goto 600
400 moles=TIME*Propio*4.9/3600
500 if moles>Propio then moles=Propio
550 if moles<=0 then moles=0
600 save moles
-end

Sulfate-Reduction
50 moles=0
60 Hydrogen=MOL("H2")
70 if Hydrogen<=0.06e-9 then goto 600
80 Sulf=TOT("Sulfates")
90 if Sulf<=1e-7 then goto 600
400 moles=TIME*Sulf*0.064/3600
500 if moles>Sulf then moles=Sulf
600 save moles
-end

Pce-RD
-start
40 moles=0
70 Hydrogen=MOL("H2")
80 if Hydrogen<=0.06e-9 then goto 600
90 Perchlo=TOT("Pce")
100 if Perchlo<=1e-7 then goto 600
400 moles=TIME*Perchlo*4.39/3600
500 if moles>Perchlo then moles=Perchlo
600 save moles
-end

Tce-RD
100 moles=0
110 Hydrogen=MOL("H2")
120 if Hydrogen<=0.06e-9 then goto 600
```

```
130 Trichlo=TOT("Tce")
140 if Trichlo<=1e-7 then goto 600
400 moles=TIME*Trichlo*9.49/3600
500 if moles>Trichlo then moles=Trichlo
600 save moles
-end

Cisdce-RD
150 moles=0
160 Hydrogen=MOL("H2")
170 if Hydrogen<=1.6e-9 then goto 600
220 Cdce=TOT("Cisdce")
230 if Cdce<=1e-7 then goto 600
400 moles=TIME*Cdce*0.0052/3600
500 if moles>Cdce then moles=Cdce
600 save moles
-end

Vinyl-RD
220 moles=0
230 Hydrogen=MOL("H2")
240 if Hydrogen<=1.6e-9 then goto 600
250 Vinylchloride=TOT("Vinyl")
260 if Vinylchloride<=1e-7 then goto 600
400 moles=TIME*Vinylchloride*0.123/3600
500 if moles>Vinylchloride then moles=Vinylchloride
600 save moles
-end

TRANSPORT
-cells 10
-shifts 15
-time-step 67824 # seconds
-flow-direction forward
```

-boundary-conditions flux flux

-lengths 10*0.029

-dispersivities 10*0.0009

-warnings true

END

Annexe D

Données piézométriques de la campagne de juillet 2008

Piézo	z (m)	Niveau piézométrique (m NGF)
Pz49	5	1,82
Pz50	4,27	1,56
Pz64	5	1,69
Pz65-1	4,99	1,96
Pz65-2	4,99	1,24
Pz66	5,07	1,86
Pz67	4,54	1,37
Pz69	4,09	1,12
Pz70	4,06	1,18
Pz71	3,99	1,19
Pz72	4,41	1,56
Pz73	5,08	2,01
Pz75	4,3	1,15
Pz76	4,34	1,17

FIGURE D.1 – Données piézométrique de juillet 2008

Annexe E

Panaches modélisés avec VisualRFlow pour la campagne de juillet 2008

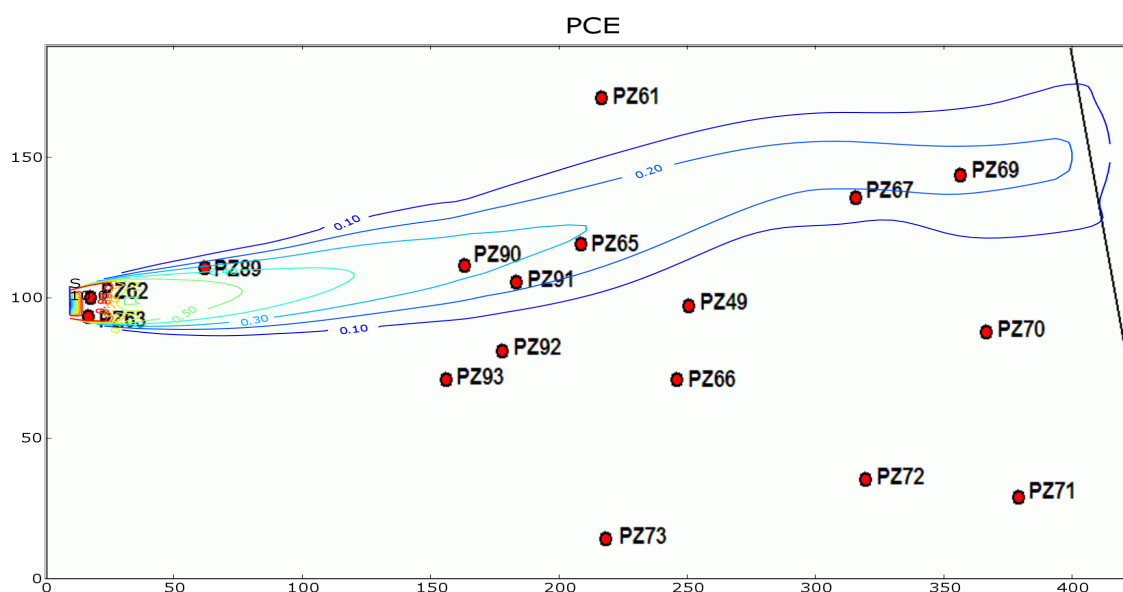


FIGURE E.1 – Panache simulé de PCE avec VisualRFlow

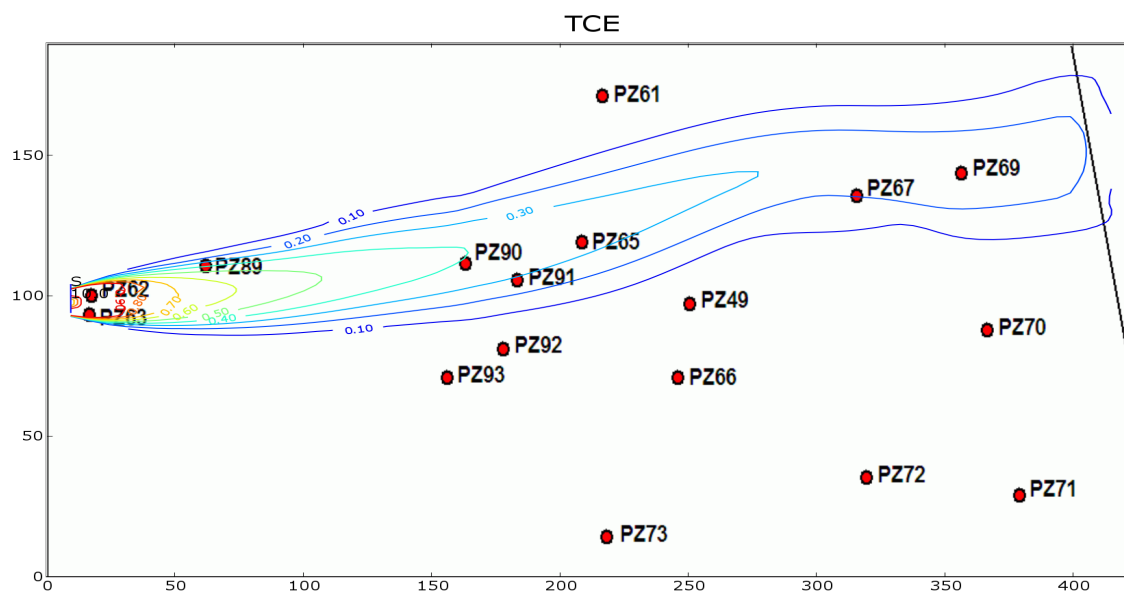


FIGURE E.2 – Panache simulé de TCE avec VisualRFlow

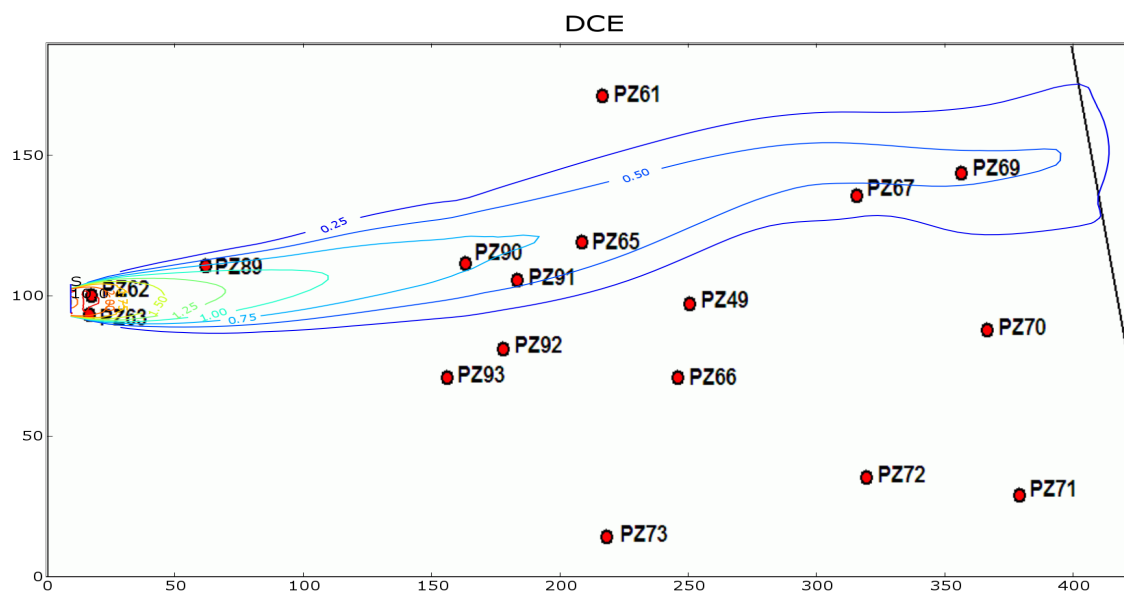


FIGURE E.3 – Panache simulé de DCE avec VisualRFlow

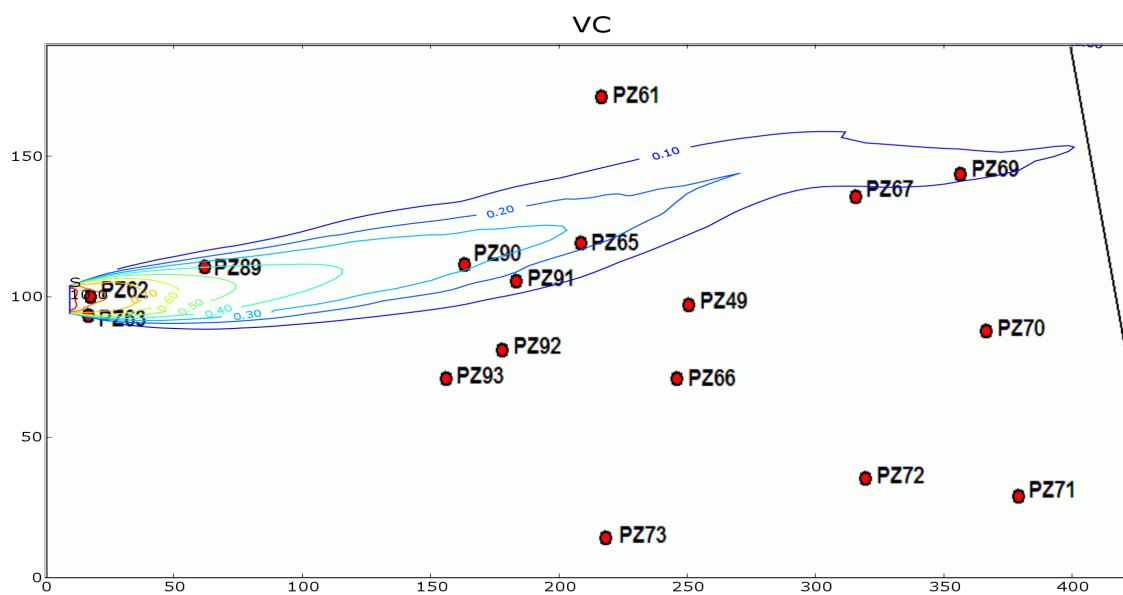


FIGURE E.4 – Panache simulé de CV avec VisualRFlow

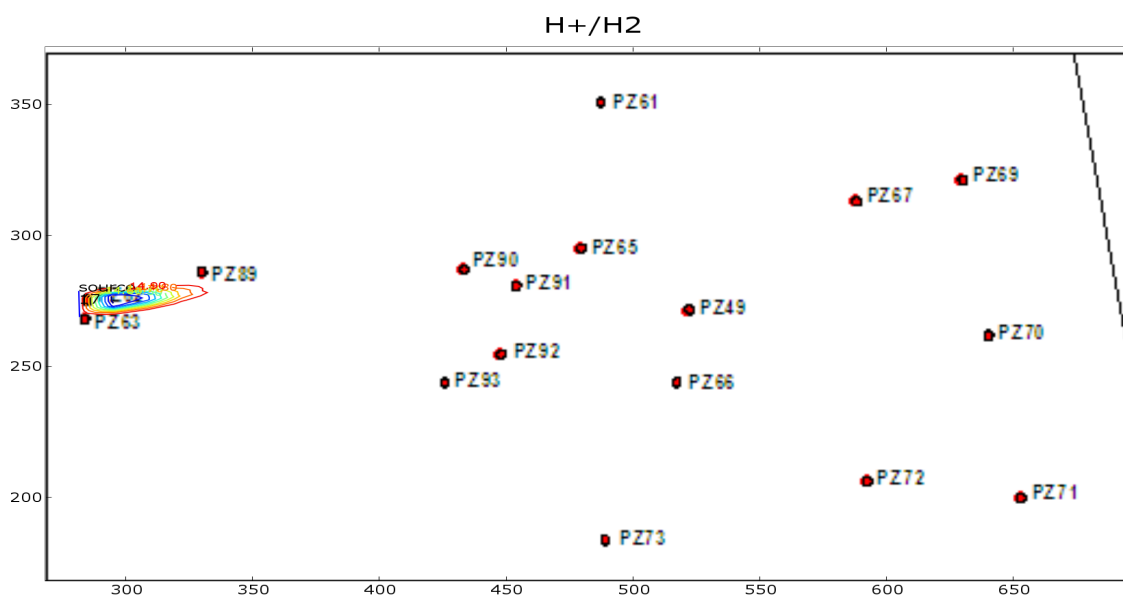


FIGURE E.5 – Carte simulée des concentrations en hydrogène dissous sur le site d'étude avec VisualRFlow

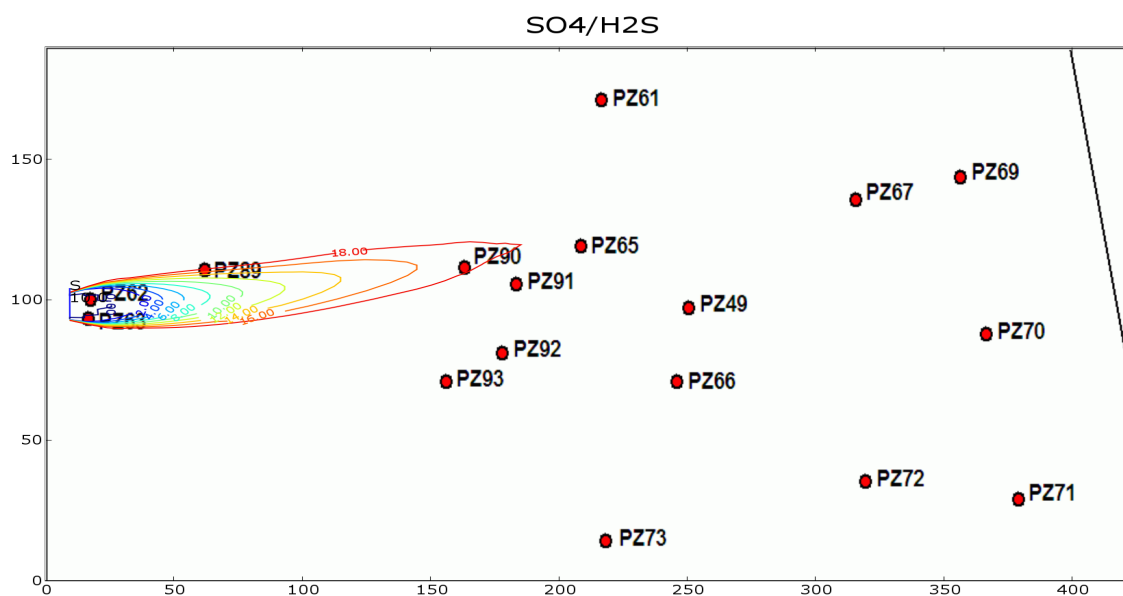


FIGURE E.6 – Carte simulée des teneurs en sulfates avec VisualRFlow

Annexe F

Panaches modélisés avec Pht3d pour la campagne de juillet 2008

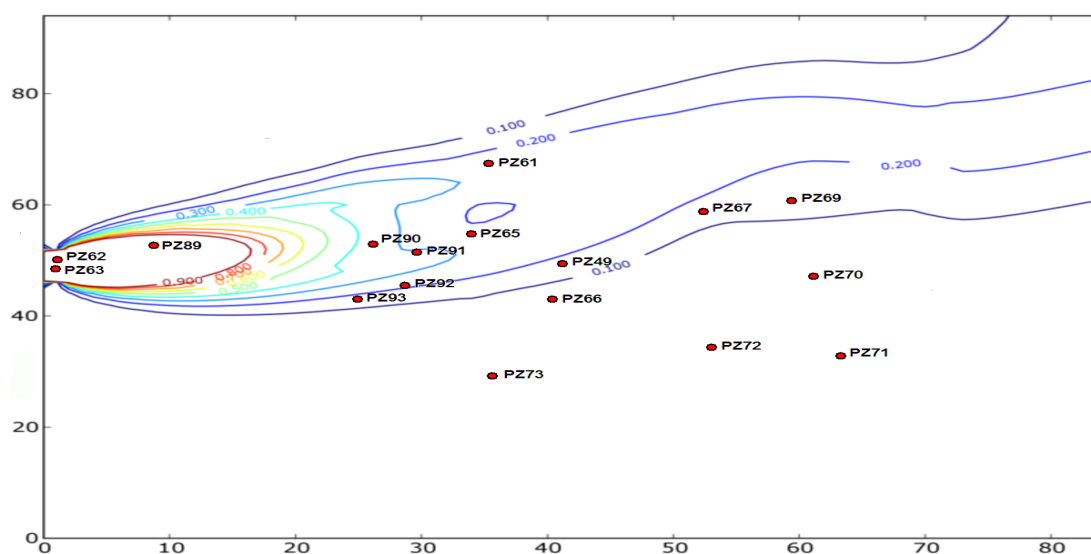


FIGURE F.1 – Panache de PCE simulé avec Pht3d

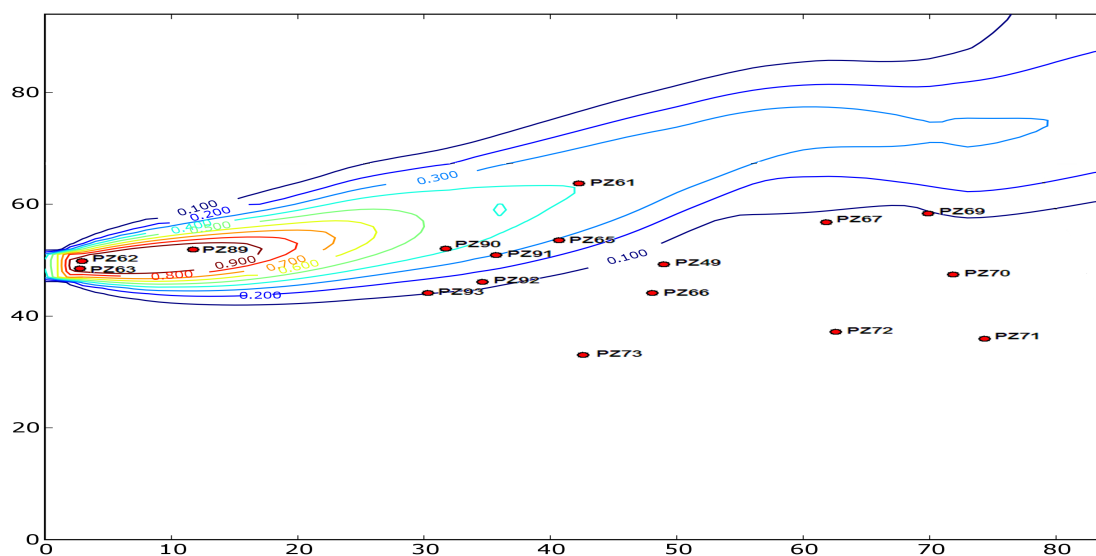


FIGURE F.2 – Panache de TCE simulé avec Pht3d

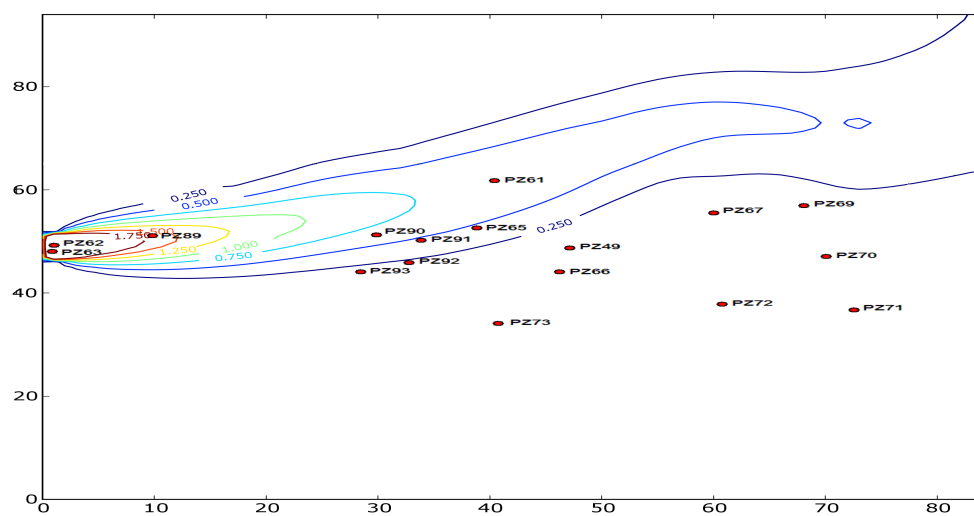


FIGURE F.3 – Panache de DCE simulé avec Pht3d

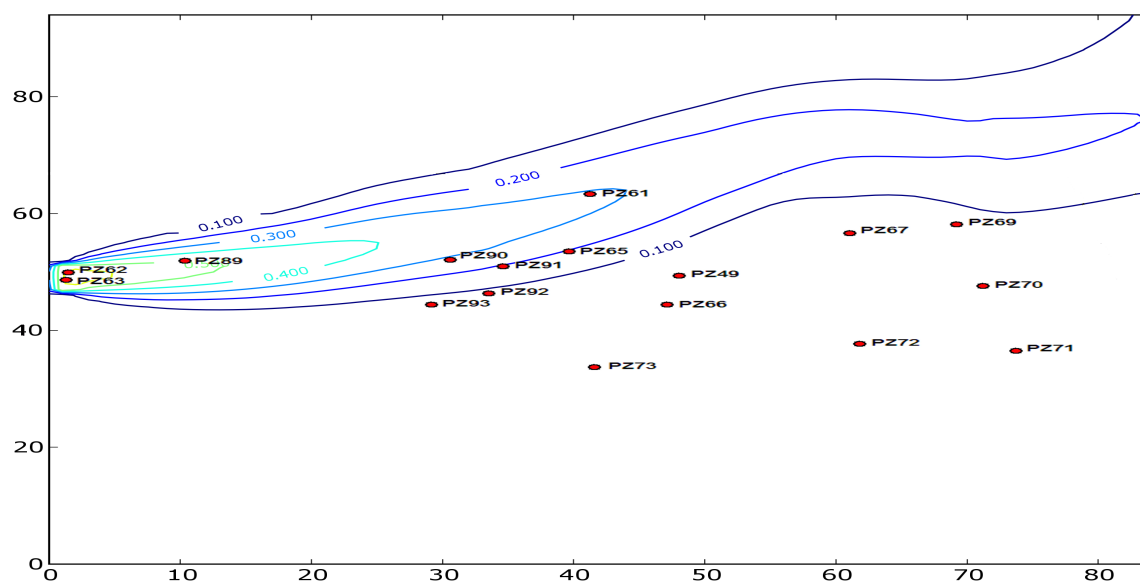


FIGURE F.4 – Panache de CV simulé avec Pht3d

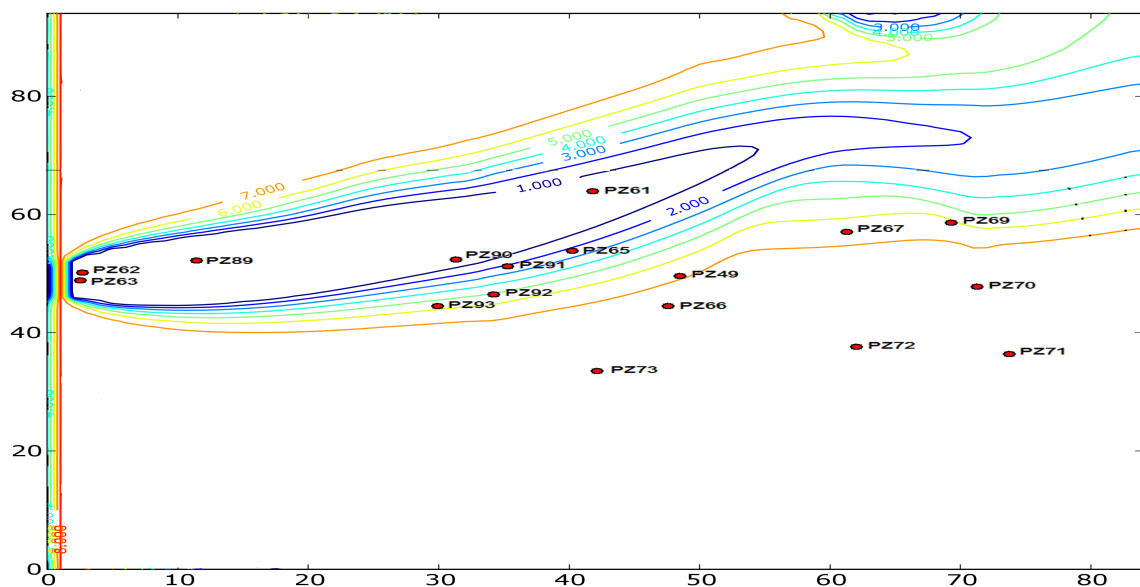


FIGURE F.5 – Panache d'oxygène simulé avec Pht3d

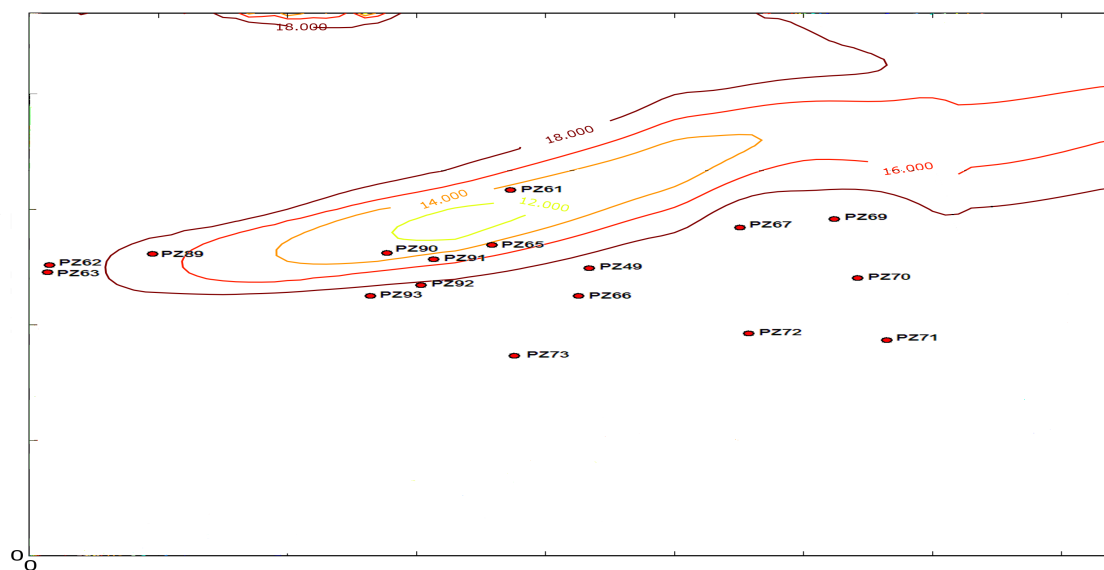


FIGURE F.6 – Panache de sulfates simulé avec Pht3d

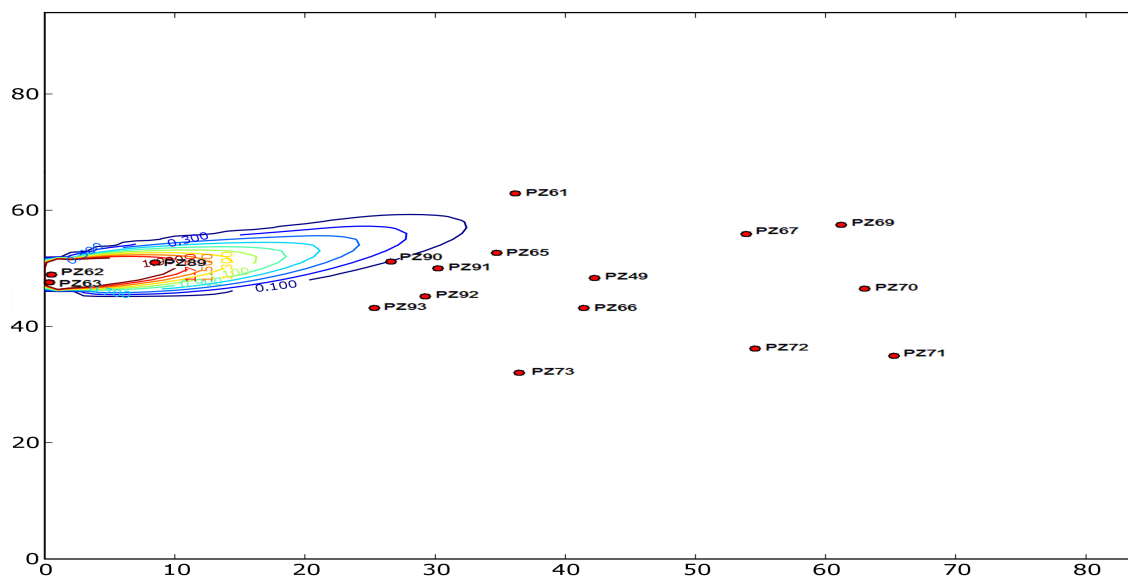


FIGURE F.7 – Panache d'hydrogène simulé avec Pht3d